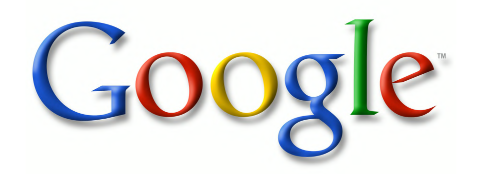





SIGILL: COLL: HARVARD: CANTAB: NOV: ANGL: 1650.
CHRISTO ET ECCLESIAE



JAHRESBERICHT

UEBER DIE

FORTSCHRITTE AUF DEM GEBIETE

DER

REINEN CHEMIE

BEARBEITET

VON

DR. AUG. BERNTHSEN, H. REINHARDT
HEIDELBERG DARMSTADT

UND HERAUSGEGEBEN

VON

DR. WILHELM STAEDEL
O. PROFESSOR AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN DARMSTADT.

NEUNTER JAHRGANG. BERICHT FÜR DAS JAHR 1881.

TÜBINGEN, 1883.
VERLAG DER H. LAUPP'SCHEN BUCHHANDLUNG.

5 Jan – 11 June 1853,
Seven Pund,

DRUCK VON H. LAUPP IN TÜBINGEN.

Für den vorliegenden Bericht haben bearbeitet:

Unorganische Chemie: H. Reinhardt.

Organische Chemie: Dr. Aug. Bernthsen (Diphenylgruppe, Diphenylmethangruppe, Triphenylmethangruppe, Naphtalin, Phenanthren, Anthracen); H. Reinhardt (Rest der org. Chemie).

Der Bericht über theoretische und physikalische Chemie beschränkt sich, mit Rücksicht auf das Erscheinen der Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie auf eine systematisch geordnete Zusammenstellung der Titel der in dieses Gebiet gehörenden Abhandlungen.

Darmstadt, März 1883.

INHALTSVERZEICHNISS.

Verzeichniss der im Jahresbericht für reine Chemie (IX. Jahrgang) berücksichtigten Zeitschriften.

	Abkürzungen in den Citaten [1]).
1) American Chemical Journal, edited with the aid of chemists at home and abroad by Ira Remsen. — Baltimore Bd. 2, Heft 6. Bd. 3, Heft 2—5	Americ. Ch. J.
2) Liebig's Annalen der Chemie, herausgegeben von Fr. Wöhler, H. Kopp, A. W. Hofmann, A. Kekulé, E. Erlenmeyer und J. Volhard — Leipzig und Heidelberg. Bd. 206—210	Ann. Ch.
3) Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Bousingault, Regnault, Wurtz, Bertin. — Paris, Serie [5] Bd. 21, 22, 23	Ann. chim. phys.
4) Archiv der Pharmacie von E. Reichardt. — Halle a. S. Serie [3] Bd. 18, 19	Arch. Pharm.
5) Archives des sciences physiques et naturelles, nouvelle periode. — Genève. Serie [3] Bd. 5, 6	Arch. sc. ph. nat.
6) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin. — Berlin. Bd. 14	Berl. Ber.
7) Bulletins de l'Académie royale des sciences, des lettres et des beaux arts de Belgique. — Serie [3], Bd. 1, 2	Bull. Acad. Belg.
8) Bulletin de la société chimique de Paris. — Paris. Bd. 35, 36	Bull. soc. chim.
9) Chemisches Centralblatt von R. Arendt. — Leipzig. Jahrgang 1881	C.Bl.
10) The Journal of the Chemical Society of London. — Jahrg. 1881 (Bd. 37) Transactions	Ch. Soc. J.
11) Chemiker-Zeitung, herausgegeben von Krause. — Cöthen. Jahrgang 1881	Ch. Z.
12) Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. — Paris. Bd. 92—93	Compt. rend.
13) Polytechnisches Journal von E. M. Dingler. — Augsburg. Bd. 239—242	Dingl. pol. J.
14) Gazzetta chimica italiana. — Palermo. Bd. 11 . .	Gaz. ch. it.
15) Zeitschrift für Krystallographie. Herausgegeben von P. Groth. — Leipzig. Bd. 5. (Heft 4—6) Bd. 6 (Heft 1—2)	Groth's Z.
16) Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaften, herausgegeben von der medicinisch natur-	

1) Zahlen in [ ] bedeuten Seriennummern, fettgedruckte Zahlen Bändenummern.

wissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. — Leipzig Bd. 14 (Heft 3) . . . . Jen. Zeitschr.

17) Journal für pract. Chemie, herausgeg. von H. Kolbe und E. v. Meyer. — Leipzig. Serie [2] Bd. 23, 24. J. pr. Ch.

18) Le moniteur scientifique, Journal des sciences pures et appliquées, par le Dr. Quesneville. — Paris. Serie [3] Bd. 11 . . . . Monit. scient.

19) Pharmaceutische Zeitschrift für Russland, redigirt von Ed. Johanson. — St. Petersburg. Bd. 20 . . . Pharm. Z. Russl.

20) The London, Edinburgh und Dublin Philosophical Magazine und Journal of Science; conductet by R. Kane und W. Francis. — London. Serie [5] Bd. 11—12 . Phil. Mag.

21) Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von G. Wiedmann. — Leipzig. Serie [2] Bd. 12—14 . Pogg. Ann.

22) Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von G. und E. Wiedemann. — Leipzig. Bd. 5 . . . . Pogg. Beibl.

23) Proceedings of the Royal Society of London — London. Nr. 205 . . . . R. Soc. Proc.

24) American Journnl of Sciences and Arts; conductet by B. Sillimann und J. D. Danna. — New Hawen. Bd. 21, 22 . . . . Sill. amer. J.

25) Anzeiger der kaiserlichen Academie der Wissenschaften zu Wien. Jahrgang 1881 . . . . Wien. Anz.

26) Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften Bd. 2. — Wien 1881 . . . . . . Wien. Monatsh.

27) Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von R. Fresenius. — Wiesbaden. Bd. 20 . . . . . Z. anal. Ch.

28) Zeitschrift für physiologische Chemie unter Mitwirkung vieler Chemiker herausgegeben von F. Hoppe-Seyler. — Strassburg. Bd. 5 . . . . Z. phys. Ch.

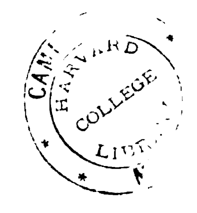
JAHRESBERICHT

UEBER DIE

FORTSCHRITTE AUF DEM GEBIETE

DER

REINEN CHEMIE



BEARBEITET IM VEREIN

MIT

DR. AUG. BERNTHSEN, H. REINHARDT
HEIDELBERG DARMSTADT

UND HERAUSGEGEBEN

VON

DR. WILHELM STAEDEL
PROFESSOR AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN DARMSTADT.

NEUNTER JAHRGANG. BERICHT FÜR DAS JAHR 1881.

ERSTE HÄLFTE.

TÜBINGEN, 1882.
VERLAG DER H. LAUPP'SCHEN BUCHHANDLUNG.

Die zweite Hälfte (Schluss) folgt zu Anfang des Neuen Jahrs.

Die Herren Verfasser von Abhandlungen etc. werden ersucht Separatabdrücke an die Redaction einzusenden, damit eine allseitige Berücksichtigung der Literatur und eine rasche Bearbeitung derselben ermöglicht werde.

Denjenigen Herren, welche die Redaction seither durch Uebersendung ihrer Abhandlungen in so freundlicher Weise unterstützt haben, sei auf diesem Wege gedankt, da die Einzelbeantwortung der zahlreichen Zusendungen unmöglich ist.

UNORGANISCHE CHEMIE.

ALLGEMEINES.

F. W. Clarke[1]) theilt die Resultate einer Neuberechnung der *Atomgewichte* von 66 Elementen[2]) sowohl für H = 1, als auch für O = 16 mit. Im Anschluss daran erwähnt Er die Fehlerquellen der von den betreffenden Autoren befolgten Methoden und spricht sich ausführlicher über Prout's Hypothese aus, deren Berechtigung Er anzuerkennen geneigt ist, umsomehr da 39 Elemente sich derselben so nahe als möglich anschliessen und die übrigen 27 sich derselben wahrscheinlich auch anschliessen werden, sobald deren Atomgewicht absolut genau, oder doch genauer als seither, bestimmt sein wird.

Die *Dichte einiger Metalle in flüssigem Zustand* wurde von W. Ch. Robert und J. Wrightson[3]) mit Hülfe Ihres Oncosimeters[4]) bestimmt. Bi, $\delta = 10,055$; Cu, $\delta = 8,217$; Pb, $\delta = 10,37$; Zn, $\delta = 6,48$; Ag, $\delta = 9,51$; Fe, $\delta = 6,88$; Sn, $\delta = 7,025$. Wismuth zeigt sonach eine Zunahme der Dichte von 2,3 %, die übrigen Metalle eine Abnahme um 6,76 % bis 11,2 %.

Zur Bestimmung des *spez. Gewichts von Flüssigkeiten* empfiehlt Leonhard Weber[5]) einen Apparat, welcher auf der Anwendung des Prinzipes ein und dasselbe Luftvolumen gleichzeitig durch Wasser und die betreffende Flüssigkeit zu comprimiren, beruht. Die spez. Gewichte sind den gehobenen Flüssigkeitssäulen umgekehrt proportional.

Zur scharfen Beobachtung des *Farbenübergangs beim Titriren* empfiehlt es sich nach A. Dupré[6]), die Lösung durch eine mit demselben Farbstoff und ebenso intensiv gefärbte Flüssigkeit zu be-

1) Phil. Mag. [5] **12**, 101; Amer. Ch. J. **3**, 263.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 1.
3) Pogg. Beibl. **5**, 817.
4) Pogg. Beibl. **5**, 188.
5) Z. anal. Ch. **20**, 399 nach Carl's Rep. d. Exp.-Phys. **15**, 51.
6) C.Bl. **12**, 387 nach The Analyst **5**, 123.

trachten. Hierdurch erscheint jene farblos und jeder Farbenübergang ist sofort bemerkbar.

Zur Bereitung einer *empfindlichen Lackmustinctur* gibt F. Stolba [1]) Vorschriften.

Das von E. Luck [2]) empfohlene Verfahren, Alkalien unter Zusatz von *Phenolphtaleïn* als Indicator zu titriren, wird in etwas modificirter Form neuerdings auch von R. B. Warder [3]) empfohlen. Dagegen behauptete K. Tumsky [4]), dass Phenolphtaleïn weniger empfindlich sei als Lackmus, und dass Phenolphtaleïnpapier ganz und gar unbrauchbar sei. Hinsichtlich des letzteren Punktes ist O. Miller [5]) ganz derselben Ansicht, indessen empfiehlt auch Er Phenolphtaleïn als vorzüglichen Indicator für Acidi- und Alkalimetrie. Für diese Zwecke muss aber das Präparat *sehr rein* sein, weil sonst schlechte Resultate erhalten werden.

D. Klein [6]) schlägt vor, die gesättigte Lösung von *Cadmiumwolframborat,* $9WoO^3 \cdot B^2O^3 \cdot 2CdO + 18H^2O$, welche eine Dichte von 3,28 besitzt, zur *mechanischen Analyse der Gesteine* zu benutzen. Die Lösungen des Co- und Ni-Salzes besitzen eine Dichte von 3,32 resp. 3,29, sind indessen ihrer Färbung wegen nicht anwendbar. Das Cadmiumsalz stellt man am besten aus dem Bariumsalze dar, für dessen Bereitung aus Natriumboroduodeciwolframat genaue Vorschrift gegeben wird.

Auf ein Verfahren zur *mikroskopischen Erkennung und Unterscheidung der Kiesel-, Thon- und Beryllerde*, *der Borsäure*, *der Alkalien*, *Erdalkalien und einiger Metalle* (Zn, Ni, Co, Cu, Mn, Cd, Fe, Ur, Hg, Ag) von H. Reinsch [7]) sei hiermit aufmerksam gemacht.

M. A. v. Reis [8]) gibt Vorschriften zur *quantitativen Bestimmung einiger Metalle* (Ag, Pb, Cu, Cd, Bi und Al) mit Hülfe ihrer Oxalate resp. Alkalidoppeloxalate und bespricht ferner die Anwendung oxalsaurer Verbindungen in der qualitativen Analyse, besonders bei Gegenwart phosphorsaurer und oxalsaurer alkalischer Erden im Schwefelammoniumniederschlage.

Um bei *allmählich sich abscheidenden Niederschlägen* (z. B. NH^4MgPO^4) *die Bildung derselben zu beschleunigen,* leitet H. B. Yardley [9]) mit gutem Erfolg einen mässigen Strom eines indiffe-

1) C.Bl. **12,** 769 nach Listy chim. **6,** 7.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 2.
3) Amer. Ch. J. **3,** 55.
4) C.Bl. **12,** 26 nach Z. rusk. chim. obsc. **12,** 357.
5) C.Bl. **12,** 137 nach Z. rusk. chim. obsc. **12,** 461.
6) Bull. soc. chim. **35,** 492; Compt. rend. **93,** 318.
7) Berl. Ber. **14,** 2325.
8) Berl. Ber. **14,** 1172.
9) Z. anal. Ch. **20,** 399.

renten Gases durch die betreffenden Flüssigkeiten, um in dieser Weise eine möglichst gleichmässige Bewegung der letzteren zu bewirken. Verfasser konnte so binnen einer halben Stunde die vollständige Ausfällung der Phosphorsäure in Form von phosphors. Ammonmagnesia bewirken.

Beiträge zur Kenntniss *anorganischer Schmelzverbindungen* von O. Schott [1]). Verf. bespricht das Verhalten vieler Salze beim Lösen in feurigen Flüssen, z. B. in geschmolzenem NaCl, $CaCl^2$, $BaCl^2$, Na^2SO^4, KNO^3, $Ca(NO^3)^2$ und $Ba(NO^3)^2$, sowie ihre Krystallisation aus denselben. Gleichzeitig wird gezeigt, auf welche Weise solche Experimente am zweckmässigsten auszuführen sind und ferner Ausführlicheres über die hierbei beobachteten, sog. »Wachsthumsformen« der Krystalle einiger Salze [$Sr(NO^3)^2$, NaCl, KCl, NH^4Cl, K^2CrO^4 ausgeschmolzenem KNO^3 und AgCl aus $AgNO^3$] mitgetheilt.

Die *Löslichkeitsverhältnisse* vieler organischer und anorganischer Salze und Säuren in verdünntem Weingeist werden in Arch. Pharm. [3] **19**, 316 besprochen (ohne Autorangabe).

J. M. v. Bemmelen [2]) war gelegentlich seiner Untersuchung über das Absorptionsvermögen der Ackererde zu der Ansicht gelangt, dass die sog. Bodenabsorption keine physikalische, sondern eine chemische Erscheinung sei. In einer neuen sehr umfangreichen Abhandlung [3]) theilt Verf. nun die Resultate Seiner Untersuchungen über die *Wirkung amorpher Oxydhydrate auf Lösungen von Salzen, Säuren und Alkalien* mit. (Untersucht wurden Kieselsäure, Metazinnsäure, Zinnsäure und Mangandioxydhydrat.) Die Ergebnisse zahlreicher Versuche sind kurz folgende: 1) Der Endzustand bei jedem einzelnen Versuche ist verschieden, je nachdem das Verhältniss zwischen dem betr. amorphen Oxyd und den aufgelösten Stoffen geändert wird, und je nachdem die Concentration der Lösung des Salzes resp. des Alkalis oder der Säure variirt. 2) Die einzelnen Oxyde zeigen stärkere oder schwächere Absorptionserscheinungen; ebenso sind die Modificationen eines und desselben Oxyds (z. B. schwarzes und rothes Mangandioxydhydrat) hinsichtlich ihrer Wirkungsgrösse verschieden. 3) Es lassen sich Uebergangsformen zu gewöhnlichen chemischen Verbindungserscheinungen beobachten. — Verf. schliesst daraus, dass die erwähnte Wirkung amorpher Oxydhydrate chemischer Natur ist, und dass lose, chemische Verbindungen entstehen, welche in Dissociation begriffen sind.

---

1) Groth's Z. **5**, 610.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 3.
3) J. pr. Ch. [2] **28**, 324; 379.

Zur totalen Zerstörung org. Substanzen bei der *Ermittelung mineralischer Gifte* gibt A. G. Pouchet[1]) eine Methode an, welche darin besteht, die betr. mit dem vierten Theil ihres Gewichts Kaliumbisulfat gemischten Substanzen zuerst mit rauchender HNO^3 zu oxydiren und dann mit concentr. H^2SO^4 auf 3—400° zu erhitzen. Es soll eine fast farblose, klare, von organ. Stoffen völlig freie Lösung resultiren, in welcher die Gifte nach den gebräuchlichen Methoden ermittelt werden können. Das Kaliumbisulfat verhindert ein Entflammen der organ. Stoffe beim Zusatz von HNO^3. Verf. konnte in dieser Weise noch ½ mg Pb in 100 gr und ½ mg Hg in 200 gr organ. Substanzen mit grösster Sicherheit nachweisen.

Das Witt'sche Tropäolin OO lässt sich nach K. Heumann[2]) mit Vortheil zum Nachweis von *freien Mineralsäuren* oder sauren Sulfaten in *Essig, Wein* etc. anwenden. Ein Essig mit 0,04 % H^2SO^4 wird durch jenes Reagenz schon deutlich roth. Freie *Weinsäure* röthet den Farbstoff ebenfalls, Weinstein dagegen nicht.

Verschiedene Verfahren und Apparate für Prüfung des *Petroleums* auf seine Entflammungstemperatur wurden von Abeljanz[3]) einer kritischen Untersuchung unterzogen. Abgesehen davon, dass die Form und Grösse eines solchen Apparates, die Quantität des zu prüfenden Oeles und die Art und Weise, wie man dasselbe erhitzt, einen bedeutenden Einfluss auf die Entflammungstemperatur des Oeles haben, werden die Resultate auch durch Anwendung einer gewöhnlichen Oel- oder Gasflamme zum Entzünden wesentlich beeinträchtigt. Verf. construirte deshalb einen Apparat nach Leyboldt's Prinzip mit electrischer Zündung, welcher in der Abhandlung näher beschrieben wird. (Vergl. auch die Abhandlung von C. Engler und R. Haas[4]), sowie von J. Skalweit[5]).)

K. Heumann[6]) sucht die *Feuergefährlichkeit brennbarer Stoffe* durch vergleichbare Zahlenwerthe zu charakterisiren. Man ist dabei indessen auf rein empirische Versuche beschränkt. Als wichtiger Faktor bei Beurtheilung der Feuergefährlichkeit ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung zu betrachten. Verf. operirte bei Bestimmung derselben in der Weise, dass er Baumwollendochte mit der betreffenden Flüssigkeit tränkte, auf einer Tischplatte anzündete und die in bestimmten Zeiten von dem fortschreitenden Flammenrand zurückgelegten Strecken mass. So ergab sich für

1) Compt. rend. **92,** 252; Monit. scient. [3] **11,** 234.
2) Berl. Ber. **14,** 286.
3) Berl. Ber. **14,** 284.
4) Z. anal. Ch. **20,** 1; 362.
5) Z. anal. Ch. **20,** 305.
6) Berl. Ber. **14,** 285.

Glycerin 0,8—0,9 cm, für Terpentinöl 84,0—86,0 cm, für Petroleum 46,0—58,0 cm, absol. Alkohol 276,0—312,0 cm für Möhringsöl 7,0 cm pro Minute etc. etc. Es geht aus den Versuchen hervor, dass der Siedepunkt nicht allein, sondern auch die chemische Natur des Körpers hierbei eine Rolle spielt, abgesehen von Explosionsgefahren.

METALLOÏDE.

Bekanntlich glaubte Wüllner [1]) für den **Wasserstoff** ausser dem schon bekannten, noch ein zweites aus 6 Linien bestehendes *Spectrum* aufgefunden zu haben. Diese Annahme wurde aber bald von Angström [2]) bestritten, welcher fand, dass das neue Spectrum mit dem Schwefelspectrum identisch sei. B. Hasselberg [3]) hat diese Sache ebenfalls untersucht und gefunden, dass die Angabe Angströms richtig ist und dass das Schwefelspectrum einem Schwefelgehalt des Glases, in welches die Electroden eingeschmolzen waren, seine Entstehung verdankte.

Im Anschluss an frühere Mittheilungen [4]) berichtet Friedr. C. G. Müller [5]) jetzt ausführlicher über das *Vorkommen von Wasserstoff und Stickstoff im Eisen und Stahl.* Verf. beschreibt zunächst den zu den Untersuchungen benutzten Apparat und dann eine Reihe von Versuchen, durch welche die in der Hauptsache bereits mitgetheilten Resultate bestätigt werden. Dass der in den Poren und intramolekular eingeschlossene Wasserstoff als solcher im Eisen vorhanden ist und nicht erst durch Wasserzersetzung beim Bohren (wenigstens theilweise) entsteht, ist damit bewiesen, dass man beim Bohren des Eisens unter Oel ganz dieselben Resultate erhält, wie unter Wasser; ganz abgesehen davon, dass ja dann immer noch die Anwesenheit des Stickstoffs unerklärt bliebe. Bemerkenswerth ist ferner, dass bei Benutzung eines stumpfen Bohrers, der das Eisen gleichsam in Moleküle zerschabt, die befreite Gasmenge bedeutend höher ist, als bei Anwendung eines scharfen. Es folgt daraus, dass ein beträchtlicher Theil des Gases von dem Eisen intramolecular eingeschlossen wird und zwar im Betrage von 7—11 Volumen. Es ist möglich, dass beide Gase einfach im Eisen gelöst sind, ebenso aber auch, dass eine wahre Legirung des Eisens mit den beiden Grundstoffen vorliegt. Beide Fälle müssen erst durch quantitative

1) Pogg. Ann. **185**, 497.
2) Pogg. Ann. **187**, 300.
3) Mel. ph. ch. **11**, 307.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 85.
5) Berl. Ber. **14**, 6.

Versuche entschieden werden. Möglicherweise ist also für das Verständniss der die Qualität des Eisens und Stahls bestimmenden physikalischen Eigenschaften die Kenntniss des Hydrogen- und Nitrogengehalts ebenso sehr erforderlich, als die des Gehaltes an Mangan und Schwefel.

Die Farbe des ganz reinen **Wassers** ist nach F. Boas [1]) tief blaugrün bei 14 m langer Schichte; weniger reines Wasser zeigt grüne Färbung. Wasser der Kieler Wasserleitung liess bei 14 m Dicke gar kein Licht durch, bei 7 m schien es tief orange.

O. J. Broch [2]) hat das *Volumen und spez. Gewicht des reinen Wassers* zwischen 0° und + 30° für jeden Zehntelgrad nach der Formel von Herr berechnet. Diese Formel lautet:

$$V_t = V_0\ (1 - 60306 \,.\, 10^{-9} \,.\, t + 79279 \,.\, 10^{-10} t^2 - 42604 \,.\, 10^{-12} t^3).$$

Das Dichtemaximum des Wassers liegt bei +3,92776° C. Für die Dichte q_τ bei der Temperatur τ ist dann einfach: $q_\tau = V_m : V_\tau$, wo m die Temperatur des Dichtemaximums bedeutet.

Th. Carnelley [3]) glaubt durch Versuche bewiesen zu haben, dass *Eis* sich *ohne zu schmelzen* weit über 0° erhitzen lasse (nach C. bis 180°!), dass es einfach sublimire, sobald nur der auf seiner Oberfläche lastende (Dampf-)Druck genügend klein sei oder vielmehr eine gewisse oberste Grenze nicht überschreite. Die Druckgrenze, unterhalb welcher ein Körper direkt aus dem festen in den gasförm. Zustand übergeht nennt C. »*kritischen Druck*«. Für Wasser ist derselbe = 4,6 mm, für Quecksilberchlorid 420 mm.

A. Butlerow [4]) hat Carnelley's Versuche über das *Verdampfen von Eis bei geringem Druck* wiederholt und dabei gefunden, dass das Eis wohl ohne zu schmelzen allmählich verdampft, eine Temperaturerhöhung desselben aber *nicht* eintritt. — Ganz dasselbe Resultat erhielten Lothar Meyer [5]) und A. Wüllner [6]). A. W. hebt ausdrücklich hervor, dass das Thermometer keine Temperatur über — 3° zeige, so lange seine Kugel ganz mit *Eis* umgeben ist. Steigt es auf 0° oder über 0° so ist bereits *Schmelzung* des Eises eingetreten. Durch die Untersuchungen dieser Autoren ist mit Sicherheit bewiesen, dass zur Erklärung des Carnelley'schen Versuchs keineswegs ein neues Naturgesetz nöthig ist, sondern dass derselbe nur das längst bekannte Gesetz der *Verdampfung ohne Schmelzung* in eleganter Weise demonstrirt.

---

1) Pogg. Beibl. **5**, 797.
2) Pogg. Beibl. **5**, 554.
3) C.Bl. **12**, 65 aus Ch. News **42**, 313.
4) C.Bl. **12**, 449 aus Z. rusk. chim. obsc. **13**, 176; Mel. phys. chim. **11**, 389.
5) Berl. Ber. **14**, 718.
6) Pogg. Ann. [2] **13**, 105.

Ueber die Oxydation der *organischen Substanz in Wasser* theilt A. Downes [1]) mit, dass die blosse Gegenwart von Sauerstoff in Wasser die Oxydation der org. Substanz nicht bewirke, wenn nicht gleichzeitig niedere Organismen, Bacterien etc. im Wasser enthalten sind.

Beiträge zur *Trinkwasserfrage.* R. Kemper [2]).

Bemerkungen zur *Wasseranalyse.* A. Wagner [3]). Zusammenstellung und kritische Prüfung der einschläglichen Methoden.

Ueber die Wirkung von Kaliumpermanganat auf Trinkwasser bei verschiedenen Temperaturen. Wigner und Harland [4]).

Zur Bestimmung von Spuren von Phosphorsäure im *Trinkwasser* empfiehlt O. Hehner [5]) ca 1 Liter desselben zur Entfernung von SiO^2 und Cl wiederholt mit HNO^3 abzudampfen und die Phosphorsäure mit Molybdanlösung zu fällen. Der Niederschlag wird mit möglichst wenig Wasser gewaschen, in Ammoniak gelöst, diese Lösung verdunstet und der Rückstand getrocknet. Sein Gewicht, dividirt durch 28,5, zeigt dann die Menge der Phosphorsäure an.

E. J. Mills [6]) sucht die Gesammtsumme der festen Bestandtheile in *Nutzwässern* durch eine Methode zu bestimmen, welche im Wesentlichen auf eine Ermittelung ihres spec. Gewichts hinausläuft, indem E. J. M. die bekannte Bunsen'sche Methode der Gasdichtebestimmung, im Principe und der Ausführung etwas modificirt, auf Flüssigkeiten anwendet.

Organischer Kohlenstoff lässt sich im *Trinkwasser* leicht bestimmen, wenn man nach A. Smetham [7]) durch vorsichtiges Eindampfen mit PO^4H^3 alle CO^2 austreibt, den Rückstand mit $KMnO^4$, $K^2Cr^2O^7$ und H^2SO^4 oxydirt und die entstandene CO^2 in Barytwasser auffängt und in bekannter Weise bestimmt. — W. Williams [8]) reducirt zunächst die Nitrate durch ein Kupferzinkpaar destillirt das Ammoniak ab und bestimmt in dem Trockenrückstand den *org. Kohlenstoff und Stickstoff* durch Verbrennung.

Eine neue colorimetrische Methode zur Bestimmung der *Nitrate im Trinkwasser* von West-Knight [9]) gründet sich auf die bekannte Brucinreaction. — Eine zweite Methode von W. Williams [10])

1) C.Bl. **12,** 183.
2) Arch Pharm. [3] **18,** 203.
3) Z. anal. Ch. **20,** 323.
4) Berl. Ber. **14,** 1015.
5) Z. anal. Ch. **20,** 292.
6) Ch. Soc. J. 1881, 385.
7) Z. anal. Ch, **20,** 293.
8) Ch. Soc. J. 1881, 144.
9) Berl. Ber. **14,** 1585.
10) Berl. Ber. **14,** 1014; Ch. Soc. J. 1881, 100.

angegeben, beruht auf der Reduktion der Salpetersäure durch verkupfertes Zink zu NH^3. *Salpetrige Säure* bestimmt W. W. colorimetrisch mittelst einer $^1/_2$ %igen Metaphenylendiaminlösung.

Perkins [1]) bewirkt die Reduktion der Nitrate im Trinkwasser durch Digestion desselben in einer Platinschale mit einer Magnesiumspirale, unter Zusatz von etwas Kochsalz.

Ueber organische Stoffe im Seewasser. W. Jago [2]).

Beiträge zur Geschichte der Mineralwasser von *Yorkshire.* T. E. Thorpe [3]).

Analyse der Mineralwasser von *Beresow.* J. Kartschewsky [4]).

Untersuchung der *Ambrosiusbrunnenquelle zu Marienbad* in Böhmen. W. F. Gintl [5]). Diese Quelle hat durch die Neufassung i. J. 1875 eine erhebliche Vermehrung ihres Gehaltes an wirksamen Bestandtheilen, namentlich an Eisencarbonat, erfahren. Im Jahr 1860 enthielt die Quelle nur 0,439 gr $FeCO^3$ in 10000 gr Wasser, während G. jetzt 1,20849 gr $FeCO^3$ gefunden hat.

Ueber die Eigenschaften des Wassers der *Isère* und der *Durance*, de Gasparin [6]).

Die Thermalquellen von *Venezuela.* Bousingault [7]).

Untersuchung des Wassers einiger Flüsse und Brunnen in *Transkaukasien.* F. K. Otten [8]).

Die alte *Alaunquelle bei Harrogate.* R. H. Davis [9]). Diese Quelle enthält sehr bedeutende Menge Sulfate des Fe, Al, Ca, Mg, K, NH^4, ausserdem NaCl und SiO^2.

Chemische Untersuchung der *Buxtoner Thermalquelle.* J. C. Tresh [10]). (Pb, Cu, Mn, Mo, Co, Zn, Ba, Sr wurden im Quellschlamm neben den gewöhnlichen Bestandtheilen nachgewiesen.)

Untersuchung der *Hroswithaquelle* und *Wilhelmsquelle* des Herzog-Ludolfsbades bei Gandersheim. R. Otto und H. Beckurts [11]). In der Hroswithaquelle konnten Verfasser mit Sicherheit *Borsäure* nachweisen. Die stossweise aus der Quelle entweichende Luft zeigt folgende Zusammensetzung: 84,5 Volum % N, 13,0 Vol. % O und 2,5 Vol. % CO^2. Auf welche Ursachen dieser geringe Sauerstoffgehalt zurückzuführen ist, bleibt vorderhand unaufgeklärt.

1) Berl. Ber. **14,** 1586.
2) Ch. Soc. J. 1881, 320; 325.
3) Ch. Soc. J. 1881, 497.
4) Berl. Ber. **14,** 1728, nach J. d. russ. phys. chem. Gesellsch. 1881, (1) 383.
5) J. pr. Ch. [2] **24,** 25.
6) Compt. rend. **93,** 453.
7) Ann. chim. phys. [5] **22,** 145.
8) Pharm. Z. Russl. **20,** 448.
9) Ch. Soc. J. 1881, 19.
10) Ch. Soc. J. 1881, 388.
11) Arch. Pharm. [3] **18,** 115.

Wasser aus der Wasserleitung zu *Augsburg*. J. Winckelmann [1]).

Ursache des Weisswerdens gewisser *Schwefelthermen der Pyrenäen*. Filhol [2]). (Bildung von Polysulfiden und Zersetzung derselben durch CO^2-haltiges Wasser.)

Analysen der Kaiserquelle und der Schwefelquelle zu *Oldesloe*. C. Himly [3]).

Bestandtheile des Wassers vom *todten Meer*. H. Fleck [4]).

Analyse der Ferdinandsbrunnquelle in *Marienbad*. W. Gintl [5]).

Ueber die heisse Quelle von *Natmoo* bei Maulmain in Birmah. R. Romanis [6]).

Analyse des *Lindenbrunnens in Zlatten* bei Pernegg in Steiermark. Max Buchner [7]).

Analyse der *Adelheidquelle zu Heilbronn*. E. Egger [8]).

Bekanntlich wird Wasser bei Anwendung von Platinelektroden durch *ein einziges Zink-Kupfer- oder Zink-Kohle-Element* nicht zersetzt. Die Zersetzung tritt aber nach D. Tommasi [9]) ein, wenn die positive Elektrode aus einem Metalle besteht, welches sich unter dem Einfluss des elektrischen Stromes mit Sauerstoff zu verbinden vermag (also alle Metalle mit Ausnahme von Pt und Au). Besteht die eine der Elektroden (+ oder —) aus Aluminium, Zink oder Kohle, so lässt sich ebenfalls in vielen Fällen eine Zersetzung des Wassers erreichen; allein in andern, z. B. Zn (—) und Cu (+), Zn (—) und Pb (+) tritt keine Zersetzung ein, wo sie nach obigem Gesetze doch stattfinden sollte. Zu bemerken ist noch, dass, bei Anwendung von Cu als (+) und Pt als (—) Elektrode, die Menge des aufgelösten Kupfers grösser ist als die (gleichzeitig?) am Platinpol wieder niedergeschlagene; eine Thatsache, welche noch näher untersucht werden soll.

Bei Zersetzung destillirten Wassers unter Anwendung von Elektroden aus Retortenkohle erhielt C. Baudet [10]) 1 Vol. O auf 16 Vol. H; bei Zersetzung eines schwach angesäuerten Brunnenwassers 1 Vol. O auf 10 Vol. H.

Ueber die durch Entladung von Leydner Flaschen hervorgerufene Zersetzung des Wassers an Platinelektroden. F. Streintz [11]).

1) Arch. Pharm. [3] **18**, 146.
2) Arch. Pharm. [3] **18**, 146.
3) Berl. Ber. **14**, 378.
4) Berl. Ber. **14**, 1582; C.Bl. **12**, 427.
5) C.Bl. **12**, 201.
6) C.Bl. **12**, 410.
7) C.Bl. **12**, 567; Wien. Anz. 1881, 60.
8) C.Bl. **12**, 664.
9) Compt. rend. **93**, 638; 790; 846.
10) Wien. Anz. 1881, 2.
11) Wien. Anz. 1881, 67.

Dehérain und Maquenne[1]) haben gezeigt, dass gewisse Arten des elektr. Effluviums unter besonderen Umständen *Wasserdampf* sowohl in seine Elemente zerlegen, als auch aus denselben erzeugen können. Ebenso bewirken sie eine Verbindung des *Stickstoffs*, sei es mit Sauerstoff zu Salpetersäure, sei es mit organischen Substanzen zu complicirt zusammengesetzten Körpern, welche durch Behandlung mit Alkalien *rothe Farbstoffe* liefern. Verff. benutzten zu diesen Versuchen theils den Thénard-Berthelot'schen, theils einen neuen, a. a. O. näher beschriebenen Apparat.

Zur Kenntniss der **Halogene**. Heinrich Züblin[2]). In der Einleitung seiner ausführlichen Abhandlung gibt Verf. zunächst einen Ueberblick über die auf die Halogene bezüglichen Theorien und beschreibt dann in dem sachlichen Theile eine Reihe von Versuchen, nebst den dazu benutzten Apparaten, welche er unternommen hat, um die Frage nach einem *Sauerstoffgehalt der Halogene* zu entscheiden. Bekanntlich war dieselbe durch V. Meyer's Versuche auf's Neue angeregt worden, und schien durch dieselben (nach V. M.'s Ansicht) bejaht zu werden. Allein obwohl H. Z. die Versuche auf's mannigfachste abänderte und die für eine Isolirung von Sauerstoff aus den Halogenen denkbar günstigsten Bedingungen einhielt, so konnten doch keinerlei Beobachtungen gemacht werden, welche der Annahme eines Sauerstoffgehaltes der Halogene irgendwie zur Stütze dienen könnten.

Erwiderung auf N. Beketoff's Artikel: »*über die gegenseitige Deplacirung der Halogene*«. A. Potilitzin[3]).

Die chemische Verwandtschaft des **Fluors** zu den Metallen ist von W. Müller-Erzbach[4]) untersucht worden. Die nach dem Gesetz der kleinsten Raumerfüllung abgeleitete Reihe ist: Rb — K — Na — (Li, Ba, Sr) — Ca — Mg — Pb — Ag; sie stimmt mit der Affinitätskolumne nach chemischen Umsetzungen völlig überein. Für Li, Ba und Sr ist die gegenseitige Stellung nicht ganz sicher.

O Löw[5]) hat in dem stark riechenden, violettschwarzen Flussspath von Wölfendorf *freies Fluor* nachgewiesen. O. L. glaubt, dass dasselbe aus Cerfluorid, welches in dem betreffenden Flussspath enthalten sei, durch allmähliche Dissociation frei werde. Gegen diese Auffassung wendet sich B. Brauner[6]), indem er angibt, dass Cerfluorid erst bei dunkler Rothgluth zersetzt werde (Verfahren zur

1) Compt. rend. **98**, 895; 965; 1021.
2) Ann. Ch. **209**, 277.
3) C.Bl. **12**, 290 aus Z. rusk. chim. obsc. **18**, 49.
4) Berl. Ber. **14**, 2212.
5) Berl. Ber. **14**, 1144.
6) Berl. Ber. **14**, 1944.

Darstellung freien Fluors), und ausserdem auch alle Flussspäthe beim Glühen farblos würden, also an eine Dissociation hier nicht zu denken sei. Doch werden diese Behauptungen von O. Löw [1]) später zurückgewiesen und entkräftet.

Die *Fluorbestimmung* von S. L. Penfield [2]) gründet sich auf die Zerlegung des Fluorsiliciums durch Wasser und Bestimmung der gebildeten Kieselfluorwasserstoffsäure durch eine Alkalilösung. Man mengt zu dem Zweck die fluorhaltige Substanz innig mit SiO^2, giesst concentrirte Schwefelsäure zu und fängt das $SiFl^4$ in einer reinen Chlorkalium- (oder Chlorbarium-)lösung auf. Man titrirt dann die der Kieselfluorwasserstoffsäure äquivalente Menge Chlorwasserstoff mit Normalalkali. Directe Titration der Kieselfluorwasserstoffsäure ist unmöglich, weil die bereits neutrale Lösung stets wieder nach und nach sauer wird. — Bei Gegenwart von Chlor neben Fluor sind einige Vorsichtsmassregeln zu beachten.

J. W. Mallet [3]) bestimmte das Moleculargewicht des reinen *Fluorwasserstoffes* nach einem modificirten Dumas'schen Verfahren und fand dasselbe bei 30,5° C. und 745,2 mm Druck gleich 39,32 entsprechend dem Molecül Fl^2H^2. J. W. M. hält die Structur desselben für wahrscheinlich H_Fl=Fl_H. Dies schliesst indessen nicht aus, dass bei höherer Temperatur das Molecül H_Fl existirt. Auf die Beschreibung des Apparates und der Versuche, sowie auf theoretische Betrachtungen und Aufstellung einer Reihe von Structurformeln verschiedener Doppelfluoride können wir hier nur aufmerksam machen.

Slocum [4]) untersuchte Tinten zum Schreiben auf Glas und fand darin: 3 Thle. $BaSO^4$, 1 Thl. NH^4Fl, und die erforderliche Menge H^2SO^4. Man bewahrt dieselben in Blei- oder Guttaperchaflaschen auf.

Ein Verfahren zur Darstellung von **Chlorwasserstoff und Chlor** durch Zersetzung einer Mischung von Chlorcalcium und Thon bei Gegenwart von Wasserdampf resp. Luft wurde E. Solvay [5]) patentirt. — Auf ein anderes Verfahren zur Bereitung von *Chlor* aus Chlormagnesium nahm J. Townsend [6]) ein Patent.

Jean Krutwig [7]) untersuchte die *Einwirkung des Chlors auf anorg. Silbersalze.* Bromsaures Silber wird schon bei 50° zersetzt

1) Berl. Ber. **14**, 2441.
2) Arch. Pharm. [3] **18**, 233.
3) Amer. Ch. J. **3**, 189.
4) Arch. Pharm. [3] **18**, 314.
5) Berl. Ber. **14**, 1125, 1126; Engl. P. 837 und 838 vom 25. Febr. 1880.
6) Berl. Ber. **14**, 696 D.R.P. 12885 vom 22. Juni 1880.
7) Berl. Ber. **14**, 304.

nach der Gleichung: $AgBrO^3 + Cl^2 = AgCl + ClO^3Br$; letztere Verbindung zerfällt sofort: $2ClO^3Br = 2ClBr + 3O^2$. Analog verhält sich jodsaures Silber; doch tritt erst bei höherer Temperatur Zersetzung zu AgCl, Cl^3J und O ein. Schwefligsaures Silber wird schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt (Produkte: SO^2, AgCl und O); schwefelsaures Silber dagegen wird erst weit über seiner Schmelztemperatur angegriffen und gibt dann dieselben Produkte. Chromsaures Silber wird über 200° nach folgendem Schema zersetzt: $CrO^4Ag^2 + Cl^2 = 2AgCl + CrO^3 + O$. Selenigsaures und selensaures Silber verhalten sich wie die entsprechenden Schwefelverbindungen. Silbermolybdat wird selbst in geschmolzenem Zustand nicht angegriffen, während Silberpermanganat heftig und unter Feuererscheinung zersetzt wird n. d. Gl. $MnO^4Ag + Cl = MnO^2 + AgCl + O^2$.

Um den *Gehalt des Bleichkalkes* und ähnlicher Bleichmittel *an Chlorat* zu bestimmen verfährt man nach E. Dreyfuss [1]) am einfachsten in der Weise, dass man zunächst durch Ammoniak die unterchlorige Säure zerstört, dann durch Kupferoxydullösung in saurer Lösung die Chlorsäure reducirt und das entstandene Kupferoxyd mit Zinnchlorürlösung titrirt.

K. Garzarolli-Turnlackh [2]) hat die Zusammensetzung des *Chlortrioxyds* Cl^2O^3 einer genauen Untersuchung unterworfen. Er stellte dasselbe nach verschiedenen Methoden (nach Millon, Schiel und Brandau-Carius) dar und bestimmte zunächst die Volumvermehrung, welche eine abgemessene Menge des Gases bei der Explosion durch Erwärmen erfährt, dann die Chlor- und Sauerstoffmenge in dem explodirten Gase. Das *Chlortrioxyd* müsste beim Zerfall eine Ausdehnung von 2 auf 5 Volumen erfahren, das Verhältniss der Ausdehnung zum Volumen des freigewordenen Sauerstoffs demnach 3 : 3 = 1 : 1 sein. Aus einer ganzen Reihe von Versuchen ergaben sich jedoch Zahlen, die vom Verhältniss 1 : 2 nur sehr wenig abweichen; dieses Verhältniss kommt aber von den Sauerstoffverbindungen des Chlors nur der *Unterchlorsäure*, ClO^2, zu. Die nach den Methoden von Millon, von Schiel und von Brandau dargestellt und als *Chlortrioxyd* bezeichneten Gase sind also *Gemenge aus Unterchlorsäure und freiem Chlor resp. freiem Sauerstoff*. Die Menge des freien Chlors ist sehr variabel; sein Volumverhältniss zur Unterchlorsäure schwankt je nach der Darstellungsmethode von 100 ClO^2 : 1,3 Cl bis 100 ClO^2 : 110,1 Cl. — K. G.

---

1) Bull. soc. chim. **36**, 202.

2) Ann. Ch. **209**, 184; Berl. Ber. **14**, 28.

bezweifelt ferner, dass das Chlortrioxyd Spring's [1]) in der That solches sei und stellt eine Untersuchung auch dieses Gases in Aussicht. — Obwohl also weder die chlorige Säure selbst, noch ihr Anhydrid, das Chlortrioxyd, bis jetzt nicht in freiem Zustande bekannt sind, so ist doch die Existenz der *chlorigsauren Salze* nicht zu bezweifeln. Millon [2]) hatte schon früher das Kalium-, Silber- und Bleisalz dargestellt, ebenso Schiel [3]) das Bleisalz und einige Doppelsalze. K. G.-T. hat nun im Verein mit K. v. Hayn [4]) diese Angaben näher geprüft und im Wesentlichen bestätigt gefunden. *Chlorigsaures Kalium*, $KClO^2$; dünne zerfliessliche Nadeln. — *Chlorigsaures Silber*, $AgClO^2$; gelbe bis grünlichgelbe Schuppen, am Sonnenlicht z. Th. zersetzlich, beim Zusammenreiben mit S-Blumen explodirend. — *Chlorigsaures Blei*, $Pb(ClO^2)^2$; grünlichgelbe Schuppen oder Nadeln, dem Silbersalz im ganzen Verhalten sehr ähnlich. Beide Salze sind in Wasser schwer löslich.

Siedepunkt der *Unterchlorsäure* [5]): G. Schacherl [6]).

Fügt man zu einer wässrigen Lösung von *Unterchlorsäure* tropfenweise eine Lösung von MnO^4K, so erfolgt unter Abscheidung von Mangansuperoxyd Oxydation zu *Chlorsäure* nach der Gleichung: $KMnO^4 + 3ClO^2 + H^2O = MnO^2 + KClO^3 + 2HClO^3$. E. Fürst [7]).

W. Ramsay [8]) bestimmte das *Atomvolum* des **Broms** bei seinem Siedepunkt zu 27,135.

Ueber die Darstellung von *Bromwasserstoffsäure*. Van de Vyvere [9]); vergl. Schäffer [10]).

Die *Darstellung und Anwendung der Bromwasserstoffsäure* in Laboratorien hat August Harding [11]) zum Gegenstand einer ausführlichen Abhandlung gemacht. Das Verfahren gründet sich auf direkte Vereinigung von H und Br durch glühendes Platin. Mehrere dazu nöthige Apparate werden genau beschrieben. Man benutzt die Bromwasserstoffsäure zum Auflösen aller künstlichen und natürlichen Schwefelmetalle, ferner des Hg, Cu und Pb, zum Nachweis von As und Sb im Blei und Kupfer, und namentlich zur Bestimmung des Schwefels. Zu dem Zweck bringt man z. B. das Schwefelmetall mit amalgamirten Kupferstückchen und Bromwasserstoffsäure zusammen; dabei wird aller S in H^2S übergeführt, welcher

1) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 6.
2) Ann. chim phys. [3] **7**, 298; Ann. Ch. **46**, 281.
3) Ann. Ch. **109**, 317.
4) Ann. Ch. **209**, 203.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 14.
6) Ann. Ch. **206**, 68.
7) Ann. Ch. **206**, 75.
8) Ch. Soc. J. 1881, 50.
9) Arch. Pharm. [3] **19**, 313.
10) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 14.
11) Berl. Ber. **14**, 2085.

durch Natronkalk absorbirt wird. A. H. hat auch hierzu einen passenden Apparat construirt und theilt eine Reihe von Beleganalysen mit.

Brom und **Jod** sind nach F. Exner's [1]) Untersuchungen die schlechtesten, bis jetzt gemessenen Leiter der Elektricität; ihr Leitungsvermögen wächst indessen rasch mit steigender Temperatur. Elemente, welche aus drei Grundstoffen bestehen, deren einer Brom oder Jod ist, zeigen vollkommen constante Wirkungen und keine Spur von Polarisation.

Das Absetzen des Mangansuperoxydhydrats bei der *Jodbestimmung* nach Reinige lässt sich durch einen Zusatz von Chlorzinklösung zu der K^2CO^3 im Ueberschuss enthaltenden Flüssigkeit sehr beschleunigen. G. Klemp [2]).

Eine *Jodbatterie* hat A. P. Lanzie [3]) construirt. Kohlen- und nicht amalgamirte Zinkplatten tauchen in eine Lösung von Jod in Jodkalium. Die Zinkplatten müssen nach dem Gebrauche aus der Lösung entfernt werden.

S. Limousin [4]) berichtet über eine *Explosion bei der Bereitung von* **Sauerstoffgas** aus reinem chlorsaurem Kali ohne Zusatz von Braunstein. Die Explosion erfolgte im Gasometer, welcher völlig zerschmettert wurde. Verf. verbreitet sich auch ausführlicher über die Ursachen des Unglücksfalles.

Ueber die Ursachen der *Schwankungen des Sauerstoffgehaltes der Luft* liegen 2 Abhandlungen von E. W. Morley [5]) vor. In der ersten Abhandlung beschreibt M. die angestellten Versuche und stellt die Resultate in 2 Tabellen zusammen, welche den Sauerstoffgehalt der Luft in Hudson, Ohio, für jeden einzelnen Tag vom 1. Januar 1880 bis 20. April 1881 angeben. Auf Grund dieser zahlreichen Versuche stellt M. die Theorie auf, dass die Schwankungen des Sauerstoffgehaltes der Luft durch das Herabdringen von Luft aus höheren Regionen in die tieferen verursacht werden. — In der zweiten Abhandlung begründet M. seine Hypothese etwas näher und führt die Gründe an, warum dieselbe weit wahrscheinlicher ist als Jolly's Hypothese [6]).

Ueber den *Sauerstoffgehalt natürlicher Wässer* verglichen mit

---

1) Wien. Anz. 1881, 170.
2) Z. anal. Ch. **20**, 248.
3) Pogg. Beibl. **5**, 681.
4) C.Bl. **12**, 76.
5) Sill. amer. J. [3] **22**, 417; 429.
6) J. erklärt die Schwankungen durch den grösseren Sauerstoffconsum in den Tropen. Die sauerstoffärmere Luft werde dann durch die Winde nach allen Richtungen hingeführt und verursache die erwähnte Erscheinung.

ihrem Gehalt an org. Substanz. Th. Weyl und X. Zeitler [1]). Verff. finden, dass der Sauerstoffgehalt mit wachsendem Gehalt an org. Subst. abnimmt, sowie dass die gelöste Sauerstoffmenge durchaus kein Massstab für die Güte eines Nutzwassers abgeben kann.

R. Pictet [2]) bestimmte die *Dichte des flüssigen Sauerstoffs* und fand sie nahe = 1. L. Cailletet und P. Hautefeuille [3]) haben nun ebenfalls die Dichte des *Sauerstoffs*, sowie des *Stickstoffs und Wasserstoffs* bei Gegenwart von Kohlensäure bestimmt und fanden, dass die Dichten der flüssigen Gase gleichzeitig mit Temperatur und Druck veränderlich sind, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

Temperatur	Druck in Atmosph.	Dichte des Sauerstoffs	Dichte des Stickstoffs	Dichte des Wasserstoffs
0°	200	0,58	—	—
	275	0,65	0,37	0,025
	300	0,70	0,38	0,026
— 23°	200	0,84	0,41	—
	275	0,88	0,43	0,032
	300	0,89	0,44	0,033

Th. Weyl hat im Verein mit A. Goth [4]) die Versuche über die *sauerstoffabsorbirende Kraft des Pyrogallols* [5]) fortgesetzt. Für Natronlauge tritt ein Maximum der Absorption ein bei Anwendung von 0,25 gr Pyrogallol auf je 10 cc Natronlauge vom spez. Gew. 1,030, d. h. soviel NaOH, als zur Bildung von $C^6H^3(ONa)^3$ aus 0,25 gr $C^6H^3(OH)^3$ erforderlich ist [6]). Mit steigender Concentration nimmt die Absorptionsgrösse ab. — In Sodalösungen absorbirt Pyrogallol den Sauerstoff ebenfalls, und zwar in verdünnteren Lösungen besser als in concentrirten (Maximum für 0,25 gr $C^6H^3(OH)^3$ in 10 cc Na^2CO^3-Lösung vom spez. Gew. 1,030). Bei der Absorption findet in diesem Falle Kohlensäureentwicklung statt. — Aus den Versuchen geht demnach hervor, dass die Absorption des Sauerstoffs durch Pyrogallol nicht von der Anwesenheit eines *bestimmten* Alkalis, sondern von der Anwesenheit eines Alkalis *überhaupt* abhängig ist. Die Verff. empfehlen zur Sauerstoffabsorption die Pyrogallolnatronlösung von der oben angegebenen Concentration als die beste. — *Phloroglucin* absorbirt in alkalischer Lösung ebenfalls Sauerstoff, doch schwächer als Pyrogallol.

1) Z. phys. Ch. 5, 10.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 18.
3) Compt. rend. 92, 1086.
4) Berl. Ber. 14, 2659.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 300.
6) Dieses Verhältniss trifft für das Absorptionsmaximum bei Anwendung von Kalilauge nicht zu.

Eine neue Methode der *volumetrischen Bestimmung des Sauerstoffs* gründet Walther Hempel [1]) auf die bekannte Thatsache, dass Metalle sich bei Gegenwart von Ammoniakdämpfen leicht oxydiren. Verf. empfiehlt für diesen Zweck Röllchen von *Kupfer*drahtnetz und eine Lösung von 1½*fach kohlensaurem Ammon* in verdünntem Ammoniak (1 Th. Ammon. spez. Gew. 0,93 1 Th. Wasser). Zur Analyse von CO haltigen Gasgemischen kann die Methode, der Anwesenheit von Kupferoxydulsalzen in den Absorptionsmittel wegen, nicht dienen.

Ueber den physiologischen und pharmacotherapischen Wirkungen des Sauerstoffs. G. Hayem [2]).

Ueber den Einfluss von Druck und Temperatur auf die **Ozon**bildung [3]). P. Hautefeuille und J. Chappuis [4]).

Nach den Untersuchungen von E. Chappuis [5]) wirkt *Ozon* tödtend auf die in der Luft enthaltenen Gährungs-, Fäulniss- und Schimmelsporen.

Während Sauerstoff durch elektrische Kräfte leicht ozonisirt wird, blieben die Versuche F. Schuhmeister's [6]) Ozonbildung durch magnetische Kräfte zu bewirken völlig erfolglos.

Ueber die *Bildung von Ozon* beim Erhitzen Sauerstoff abgebender Körper [7]). A. R. Leeds [8]).

Ueber das *Absorptionsspectrum des Ozons.* W. N. Hartley [9]). Aus der Wellenlänge der absorbirten Lichtstrahlen und der Geschwindigkeit des Lichts lässt sich, wie W. N. H. ausgeführt hat, die mittlere Vibrationsgeschwindigkeit des Ozonmoleküls berechnen, weil nämlich, wenn völlige Absorption der Lichtstrahlen eintritt, die Moleküle des absorbirenden Mediums gleichzeitig und in derselben Ebene mit dem absorbirten Strahl schwingen müssen. W. N. H. hat in dieser Weise berechnet, dass die Ozonmoleküle im Mittel 1231 Milliarden Schwingungen pro Sek. machen.

Fertig gebildetes Ozon vermag Kohlenoxyd nicht zu oxydiren [10]); indessen geschieht dies leicht durch *nascirenden Sauerstoff*, wie früher Leeds [11]) und neuerdings E. Baumann [12]) gezeigt haben. E. B. bewirkte die Oxydation durch mit Wasserstoff beladenes Pal-

---

1) Z. anal. Ch. **20**, 499.
2) Compt. rend. **92**, 1060.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 17.
4) Bull. soc. chim. **35**, 2.
5) Bull. soc. chim. **35**, 290.
6) Wien. Anz. 1881, 15.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 19.
8) Berl. Ber. **14**. 1706.
9) Ch. Soc. J. 1881, 57.
10) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 31; 1880, 20.
11) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 20.
12) Z. Phys. Ch. **5**, 244.

ladiumblech, in ähnlicher Weise, wie sie Hoppe-Seyler[1]) für andere Oxydationserscheinungen kennen gelehrt hat. — Im Schlusse seiner Abhandlung wendet sich E. B. gegen die Kritik Seiner und Preusse's Arbeiten von M. Nencki[2]).

Daubrée[3]) berichtet über ein sehr interessantes Vorkommen von natürlichem **Schwefel** im Boden von Paris. Derselbe ist krystallisirt und findet sich in einer Tiefe von 0,2 bis 3 m. unter der Oberfläche. Er ist offenbar ein Produkt der Einwirkung faulender, organischer Substanzen auf Gyps, in deren Begleitung er sich hier findet, und wohl erst im Laufe des letzten Jahrhunderts entstanden.

Schwefel findet sich in den Vulkanen Islands nicht in compakten Massen, sondern meistens als Schwefelblumen, gemengt mit erdigen Stoffen. Lock[4]).

Ch. St.-Claire Deville entdeckte bekanntlich vor vielen Jahren in den *Schwefelblumen* eine amorphe Modification des Schwefels, welche aus lauter kleinen, äusserst zarten, hohlen Bläschen besteht (»bläschenartiger« Schwefel, soufre »vesiculaire«). W. Spring[5]) hat nun neuerdings das spez. Gewicht dieser Modification bestimmt, nachdem er das feine Pulver durch einen Druck von 8000 Atm. bei 13° zu einem festen Block zusammengeschweisst hatte. Er fand das spez. Gewicht bei 0° = 1,9556, während der gewöhnliche amorphe Schwefel ein solches = 1,930 und der prismatische = 1,960 besitzt; octaëdrischer Schwefel besitzt das spez. Gew. 2,07 (Deville). Bei 40° besitzt der bläschenartige Schwefel ein Dichte-Minimum = 1,9041; bei 80° ist die Dichte wieder 1,9559 und bei 100° 1,9643. Nach S. beruht diese Contraction wahrscheinlich auf einer Umwandlung des bläschenartigen in octaëdrischen Schwefel. —

Ueber die Ausdehnung des *Schwefels, Selens* und *Tellurs*. W. Spring[6]). Wir entnehmen der umfangreichen Abhandlung nur einige Angaben über die spez. Gewichte und Ausdehnungscoëfficienten der drei Elemente. *Schwefel* (aus CS^2 krystallisirt): spez. Gew. bei 0° (s^0) = 2,0477, bei 100° (s^{100}) = 1,9756; Ausdehnungscoëff. bei 20° (δ^{20}) = 0,0002122, bei 100° (δ^{100}) = 0,00035408. *Sicilianischer octaëdr. Schwefel:* s^0 = 2,0788, s^{100} = 2,0220; δ^{20} = 0,000243, δ^{100} = 0,000260. *Tellur* (nicht comprimirt): s^0 = 6,2322, s^{100} = 6,1640; δ^{20} = 0,0001032, δ^{100} = 0,0001106.

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 6.
2) J. pr. Ch. [2] 23, 87; vgl. auch diesen Bericht.
3) Compt. rend. 92, 101 u. 1440.
4) Arch. Pharm. [3] 18, 153.
5) Bull. Acad. Belg. [3] 2, 83.
6) Bull. Acad. Belg. [3] 2, 88.

Tellur (comprimirt): $s^0 = 6,2549$, $s^{100} = 6,1891$; $d^{20} = 0,0001041$, $d^{100} = 0,000\,1063$. *Selen* (nicht comprimirt): $s^0 = 4,7312$, $s^{100} = 4,6396$; $\delta^{20} = 0,000\,1478$, $\delta^{100} = 0,00019813$. *Selen* (comprimirt): $s^0 = 4,7994$, $s^{100} = 4,7167$; $\delta^{20} = 0,0001307$, $\delta^{100} = 0,0001751$. —

Th. M. Drown [1]) hat eine Methode zur *Bestimmung des Schwefels* in Sulfiden, Kohle und Coaks angegeben. Sie beruht auf der Lösung und Oxydation der Sulfide durch die vereinigte Wirkung von Alkalihydrat und Brom und Fällung der Schwefelsäure in bekannter Weise. Die Resultate stimmen unter sich sehr gut überein; indessen sind die Resultate (z. B. bei pyritreichen Kohlen) meist etwas höher als die nach andern Methoden gefundenen.

G. W. Mixter [2]) hat die von Sauer [3]) angegebene Methode der *Schwefelbestimmung* (Verbrennung im Sauerstoffstrom und Oxydation der SO^2 durch Bromsalzsäure) modificirt. Die Verbrennung geschieht wie früher [4]); doch lässt Verf. die schweflige Säure jetzt durch Brom oxydiren, welches sich in einer eigenthümlich geformten Absorptionsröhre unter Wasser befindet. Der Apparat und seine Anwendung sind ausführlich beschrieben.

Ueber die *Affinität des Schwefels und Selens* zu den Metallen macht A. Orlowsky [5]) Mittheilungen. Er liess eine grosse Anzahl Metalle und festen Schwefel unter verschiedenen Umständen auf einander wirken. Als Resultat der Untersuchung ergab sich, dass der Schwefel die grösste Affinität zu den alkalischen Metallen, die geringste zu Pt, Cr, Al und Mg besitzt. Kupfer vereinigt sich besonders leicht mit Schwefel, zumal auch als Oxydulsalz. Freier Schwefel, z. B. in Schwefelkohlenstoff, kann durch ein blankes Kupferblech (leicht) erkannt werden. Eine salzsaure, Kupferoxydul enthaltende Lösung schwärzt sich beim Kochen mit Schwefelmilch sofort. (Nachweis von Cu^2O neben CuO und andern Metalloxyden.) Silber verbindet sich schwieriger mit Schwefel als Kupfer. — Selen verhält sich den Metallen gegenüber wie Schwefel; indessen verbindet es sich mit Silber energischer als mit Kupfer.

E. Filhol und Senderens [6]) haben Untersuchungen über die *Einwirkung des Schwefels auf Metallsalzlösungen* begonnen und theilen die Resultate bezüglich einiger Ag-, Cu- und Pb-Salze mit. Silbersulfat und -Nitrat werden beim Kochen mit feinver-

1) C. Bl. [3] **12**, 249; Americ. Ch. J. **2**, 401.
2) Americ. Ch. J. **2**, 396.
3) Z. anal. Ch. **12**, 32.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 21.
5) Berl. Ber. **14**, 2823.
6) Compt. rend. **93**, 152.

theiltem Schwefel unter Abscheidung von Schwefelsilber zersetzt, ebenso Chlorsilber; z. B.

$$6AgNO^3 + S^7 + 4H^2O = 6AgS + 6HNO^3 + H^2SO^4$$

Bleisulfat wird nur sehr langsam zerlegt; Kupfersulfat, -Nitrat und -Chlorid werden nicht merklich angegriffen.

Um den Einfluss des Schwefels beim Schmelzen von Glas zu untersuchen, schmolz Petuchow [1]) ein Gemenge aus reinem K^2CO^3, Na^2CO^3, $CaCO^3$, und SiO^2 mit ca. 7 % S bei 1200° in einem mit Ableitungsrohr versehenen Porzellancylinder. In den entweichenden Gasen konnte viel CO und SO^2 nachgewiesen werden und der Porzellancylinder bedeckte sich mit einem glänzend schwarzen Anflug von Kohle. Es ist daraus zu schliessen, dass bei einer so hohen Temperatur eine *Desoxydation der Kohlensäure durch den Schwefel* stattfindet. Leitet man aber trockne CO^2 mit S-Dämpfen durch ein rothglühendes Rohr, so erfolgt nur sehr geringe Einwirkung unter Bildung von CO, SO^2 und COS.

G. S. de Capanema [2]) beschreibt einen Apparat zur Manipulation mit *Schwefelwasserstoff* bei analyt. Operationen.

A. Bernthsen [3]) hat seine Untersuchungen über das *unterschwefligsaure* (Schützenberger's *hydroschwefligsaures*) *Natron* [4]) fortgesetzt und auch eine ausführliche Abhandlung [5]) hierüber veröffentlicht. Seine Versuche, das Salz rein darzustellen, blieben erfolglos; doch gelang es durch Fällen der rohen Salzlösung mit $BaCl^2$ eine, nur noch die Chloride und Hyposulfite (event. auch Thiosulfate) des Ba, Na und Zn enthaltende Solution zu gewinnen. Die genaue Analyse derselben ergab das Resultat, dass die Oxydationsstufe des Schwefels in der unterschwefligen Säure [6]) nicht SO ist, wie B. selbst früher [4]) anzunehmen geneigt war, sondern S^2O^3. Die wahrscheinlichste Molekularformel des unterschwefligsauren Natrons ist demnach, abgesehen vom Krystall- oder Constitutionswasser: $Na^2S^2O^4$, und die Bildung dieses Salzes wird durch folgende Gleichung erklärt:

$$4NaHSO^3 + Zn = ZnSO^3 + Na^2SO^3 + Na^2S^2O^4 + 2H^2O.$$

Die Frage, ob das feste, reine Natriumhyposulfit Wasserstoff enthalte, hält B. vorderhand noch für unerledigt, da etwaiges Krystall- oder Constitutionswasser nicht bestimmt werden kann, so

1) Berl. Ber. **14**, 1707 nach Journ. der russ. phys.-chem. Gesellsch. 1881, [1] 234.
2) Z. anal. Ch. **20**, 519.
3) Berl. Ber. **14**, 438.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 23 u. 393.
5) Ann. Ch. **208**, 142.
6) Bezüglich der Nomenclatur vergl. Roscoe-Schorlemmer, ausführl. Lehrbuch der Chemie I, 253.

lange die Verbindung überhaupt noch nicht rein und trocken dargestellt ist. — Gegenüber der Ansicht B.'s glaubte P. Schützenberger [1]), seine frühere Formel für das unterschwefligsaure Natron $HNaSO^2$ aufrecht halten zu müssen; doch wies A. Bernthsen [2]) alsbald nach, dass Schützenberger's Beweise nicht stichhaltig sind und durchaus nicht Veranlassung geben können, die von ihm aufgestellte Formel $Na^2S^2O^4$ als fraglich erscheinen zu lassen. Bei der Einwirkung von Zn auf wässrige SO^2-Lösung ist ZnS^2O^4 das einzige Produkt der primären Reaction; alle übrigen Zinksalze entstehen erst sekundär aus dem ZnS^2O^4. — Schliesslich weist B. noch auf die interessante Stellung des unterschwefligsauren Natriums zwischen thioschwefelsaurem und pyroschwefligsaurem Natrium hin:

$$Na^2S^2O^3, \quad Na^2S^2O^4, \quad Na^2S^2O^5$$

und fügt noch einige Bemerkungen bezüglich der Titration der schwefligen Säure mittelst Kaliumpermanganat hinzu, wonach diese Methode überhaupt keine genügend genauen Resultate gibt, und deshalb die Titration mit Jodlösung derselben stets vorzuziehen ist.

Maumené [3]) acceptirt ebenfalls die Schützenberger'sche Formel $HNaSO^2$. Er stützt sich nämlich darauf, dass diese Formel mit seiner »allgemeinen Theorie der Chemie« im Einklang stehe, nicht aber die Formel Bernthsen's (!).

Sättigt man eine Wackenroder'sche Lösung zur Hälfte mit Bariumhydroxyd und verdampft die klare Lösung im Vacuum über Schwefelsäure, so erhält man nach Vivian Lewes [4]), neben *tetrathionsaurem*, auch Krystalle des *pentathionsauren Bariums*, $BaS^5O^6 + 3H^2O$. Man erhält dieselben aus den Mutterlaugen des tetrathionsauren Salzes. Kleine, rechteckige Tafeln, meist mit einer abgestumpften Ecke; leicht löslich in kaltem Wasser; verdünnte Lösungen vertragen Siedhitze. Das lufttrockne Salz zersetzt sich gegen 100° in $BaSO^4$, SO^2, S^3 und $3H^2O$; das Krystallwasser geht nur sehr schwierig weg. — Ein zweites Barytsalz der Pentathionsäure krystallisirt in rechteckigen Prismen; es enthält mehr als $3H^2O$. — Auf dieselbe Weise erhielt V. L. *Kalisalze* der Penthathionsäure und zwar $K^2S^5O^6 + 2H^2O$ (halbdurchsichtige, rhombische Krystalle), $K^2S^5O^6 + H^2O$ (kleine, stark glänzende Krystalle) und $K^2S^5O^6$ (kleine, kurze Prismen).

Ueber *Pentathionsäure*. T. Takamatsu und W. Smith [5]).

1) Compt. rend. **92**, 875; **93**, 151.
2) Compt. rend. **93**, 74; 412; Ann. Ch. **208**, 172.
3) Compt. rend. **93**, 468.
4) Ch. Soc. J. 1881, 68; C.Bl. **12**, 114.
5) Ann. Ch. **207**, 68; vergl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1880, 23.

W. Spring [1]) bringt neue Beweise für die *Nichtexistenz der Pentathionsäure* [2]). Die ziemlich umfangreiche Abhandlung eignet sich nicht wohl zum Auszug; sie enthält eine Kritik älterer und neuerer Arbeiten über die Pentathionsäure, sowie die Beschreibung einer grossen Anzahl Versuche, welche zu dem Zwecke angestellt wurden. Schliesslich gibt W. S. eine Zusammenstellung von 50 Resultaten (von verschiedenen Autoren herrührend) für das Verhältniss von H : S in der »angeblichen« Pentathionsäure, resp. Salzen derselben, von denen nur 2 mit dem theoretischen Verhältniss 2 : 5 übereinstimmen, während alle übrigen von 2 : 3,4 bis 2 : 5,23, also zwischen dem Verhältniss für $H^2S^4O^6$ und $H^2S^5O^6$ schwanken. W. S. hält es für sehr gewagt, darin einen Beweis für die Existenz der Pentathionsäure zu erblicken; nach seiner Auffassung sei vielmehr das, was man seither als *Lösung von Pentathionsäure* betrachtete, *nichts als eine variable Auflösung von Schwefel in Tetrathionsäure*, und diess stehe mit der Thatsache, dass man seither noch *kein reines Pentathionat* darzustellen vermochte, in vollem Einklang.

Entgegen der Annahme von Takamatsu und Smith [3]), welche die *Umwandlung der Pentathionsäure* in Tetrationsäure durch Einwirkung der Oxydhydrate und Carbonate der Alkalien und Erdalkalien für ausgeschlossen halten und einen völligen Zerfall des Säuremoleküls annehmen, hat Th. Curtius [4]) nachgewiesen, dass die Pentathionsäure beim Neutralisiren der Wackenroder'schen Lösung mit Bariumcarbonat quantitativ in Tetrathionsäure übergeführt wird, ehe eine weitere Zersetzung vor sich geht. Im Laufe der Zeit erfolgt dann die Bildung von Sulfaten, Sulfiten und Thiosulfaten unter Ausscheidung von Schwefel. Folgende Phasen sind demach zu unterscheiden

I $S^5O^6H^2 + BaCO^3 = S^4O^6Ba + CO^2 + H^2O + S.$

IIa $S^4O^6Ba + H^2O = S^2O^3Ba + S^2O^3H^2 + O$

IIb $\left\{\begin{array}{l} S^2O^3Ba + S^2O^3H^2 + O = S^2O^3Ba + SO^3H^2 + S + O \\ S^2O^3Ba + SO^3H^2 + S + O = S^2O^3Ba + SO^4H^2 + S \\ S^2O^3Ba + H^2SO^4 = \underbrace{BaSO^4 + SO^3H^2 + S^2}_{\text{Endprodukte.}} \end{array}\right.$

Th. C. ist der Meinung, dass die auf diese Weise gebildete Tetrathionsäure nicht mit der auf anderen Wegen erhaltenen Te-

1) Bull. Acad. Belg. [3] 1, 79.
2) vergl. Jahresber. f. r. Ch. 1878, 23; 1879, 21; 1880, 23.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 23.
4) J. pr. Ch. [2] 24, 225.

trathionsäure identisch sei. Durch Neutralisation der Wackenroder-schen Lösung mit frisch gefälltem Zinkcarbonat konnte ein *Zinksalz* in weissen, nicht zerfliesslichen Massen erhalten werden; ein *Dydim- u. Mangansalz* wurde ebenfalls dargestellt. Diese Salze bleiben beim Aufbewahren unverändert, zerfallen aber bereits gegen 100^0 unter Abspaltung von S, SO^2 u. SH^2, von letzterem beträchtliche Mengen. Jedenfalls sind sie also nicht mit einem der von Vivian Lewis (s. o.) dargestellten Satze identisch zusammengesetzt. Ihre genaue Zusammensetzung soll noch festgestellt werden.

B. Reiniger[1]) theilt mit, dass die Boedeker'sche *Schwefligsäurereaction* mit Nitroprussidnatrium in vielen Handbüchern und Tabellen der chemischen Analyse falsch angegeben wird. Letztere schreiben ein Ansäuren mit Essigsäure vor, während B. ausdrücklich hervorhebt, dass die Reaction nur in neutraler oder Dicarbonat enthaltender Lösung empfindlich sei.

Das Verhalten von *schwefliger Säure u. Stickoxyd* bei Gegenwart oder Abwesenheit von Sauerstoff ist von G. Lunge[2]) einer genauen Untersuchung unterworfen worden, deren Hauptresultate sich kurz dahin zusammenfassen lassen: 1) Trocknes Stickoxyd und Schwefeldioxyd wirken nicht aufeinander, weder bei gewöhnlicher Temp., noch bei 40^0, noch bei 100^0, wenn Feuchtigkeit und Sauerstoff (Luft) durchaus ausgeschlossen sind. 2) Bei Gegenwart von Wasser und Ausschluss von Sauerstoff wird schon bei 15^0 C. NO durch SO^2 grösstentheils zu N^2O reducirt. — Ist verdünnte Schwefelsäure (spez. Gew. 1,45 u. 1,32) von vornherein zugegen, so findet *keine* Reduction statt, selbst bei höherer Temperatur und einem grossen Ueberschuss von SO^2. 3) Wirken NO u. SO^2 bei Gegenwart von Wasser und Sauerstoff auf einander ein, so zeigt sich in allen Fällen eine geringe, aber deutliche Bildung von N^2O. (Diese Reduction scheint also auch bei dem Schwefelsäure-Kammerprocess einzutreten, wobei ganz ähnliche Verhältnisse stattfinden.) — Die gleichzeitige Gegenwart von mässig concentrirter Schwefelsäure verhindert auch in diesem Falle die Reduction zu N^2O ganz oder doch grösstentheils. Die gasanalytischen Methoden und Apparate, welche benutzt wurden, sind in einer besonderen Abhandlung[3]) beschrieben.

N. Sokolow und P. Maltschewsky[4]) theilen mit, dass

1) C.Bl. **12**, 465.
2) Berl. Ber. **14**, 2196.
3) Berl. Ber. **14**, 2188.
4) Berl. Ber. **14**, 2058 nach Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1881, [1] 169.

beim allmählichen Zugiessen einer schwachen Lösung von Jod in Jodkalium zu einer verdünnten Lösung von saurem schwefligs. Natrium, ausser Schwefelsäure auch *Dithionsäure* gebildet wird: $2HNaSO^3 + J^2 = 2NaJ + H^2S^2O^6$. Ausbeute ca 20 % d. Theorie.

Nach einem J. A. W. Wolters[1]) ertheilten Patente zur Darstellung von *Schwefelsäureanhydrid* zersetzt man pyroschwefelsaures Alkali durch $H^2SO^4[R^2S^2O^7 + H^2SO^4 = 2\,RHSO^4 + SO^3]$. Das Anhydrid wird abdestillirt und das saure Sulfat durch Erhitzen wieder in Pyrosulfat übergeführt.

Die *Gefrier- und Schmelzpunkte* von *Schwefelsäuren* verschiedener Concentration sind von G. Lunge[2]) bestimmt worden. Er fand:

spez. Gew. bei 15°	1,727	1,732	1,749	1,767	1,807
Gefrierpunkt:	—7,5°	—8,5°	—0,2°	+1,6°	—9,0°*)
Schmpkt.:	—7,5°	—8,5°	+4,5°	+6,5°	—6,0°

*) schwankend von — 6° bis — 12°.

Im Widerspruch mit älteren Angaben theilt Williams[3]) mit, dass concentrirte *Schwefelsäure* nicht mehr Wasser anzieht, als bis auf 1 Th. Säure 2 Th. Wasser kommen.

Auf die *Flüchtigkeit der conc. Schwefelsäure* bei gewöhnlicher Temperatur macht C. Marangoni[4]) aufmerksam.

Nach Untersuchungen E. List's[5]) ist der Gehalt echter Weine an *Schwefelsäure* höher, als man bisher vielfach annahm; so beträgt der Gehalt an SO^3 für Rothwein durchschnittlich 0,055 bis 0,059 gr, für Weissweine durchschnittlich 0,0375—0,0900 gr im Liter.

Nach einer Mittheilung von Sulliot[6]) sind die *Bleikammerkrystalle* ein sehr kräftiges und wenig kostspieliges Desinfectionsmittel. Bei der Anwendung werden die Krystalle in Schwefelsäure gelöst und durch Wasser zersetzt.

Verwendung der *Bleikammerkrystalle*. Ch. Girard und J. H. Pabst[7]).

Ueber die Verluste an nitrosen Gasen bei der Schwefelsäurefabrikation und über ein Mittel, sie zu verringern. Lasne und Benker[8]).

Eine sehr bequeme Darstellungsweise für *Sulfurylchlorid* hat

1) Berl. Ber. **14**, 122; Dingl. pol. J. **239**, 495.
2) Berl. Ber. **14**, 2649.
3) Arch. Pharm. [3] **18**, 318.
4) Arch. Pharm. [3] **18**, 70.
5) Berl. Ber. **14**. 1586 nach Rep. f. anal. Ch. 1881, No. **7**, 103 und No. **9**, 134.
6) Compt. rend. **92**, 881.
7) Bull. soc. chim. **35**, 98; vergl. Jahresber. f. r. Ch. 1880, 30.
8) Compt. rend. **92**, 191.

Hans Schulze[1]) aufgefunden. Leitet man nämlich über Campher abwechselnd oder gleichzeitig schweflige Säure und Chlor, so erfolgt unter bedeutender Erwärmung Vereinigung der beiden Gase zu Sulfurylchlorid, während der Campher nicht merklich verändert wird. Der Campher löst zunächst unter Verflüssigung bedeutende Mengen SO^2 auf; bei darauf folgendem Einleiten von Chlor erfolgt dann die Bildung von Sulfurylchlorid. In diesem bleibt der Campher nun gelöst und vermag immer neue Mengen der beiden Gase zu vereinigen; H. S. stellte mit 5 gr Campher ca 472 gr Sulfurylchlorid dar. Zur Darstellung grösserer Mengen empfiehlt es sich, um eine gute Ausbeute zu erzielen, den Kolben zu kühlen, weil dadurch die Lösung der Gase begünstigt und das Entweichen von Sulfurylchloriddämpfen verhindert wird. Auch lässt man die Gase anfangs abwechselnd und nur mässig rasch eintreten, damit vollständige Absorption durch das anfänglich nur kleine Flüssigkeitsvolum erfolgen kann, und vermeidet beim Einleiten von Chlor einen Ueberschuss desselben, weil dann der Campher zu sehr angegriffen wird. Nach einiger Zeit kann man beide Gase gleichzeitig im richtigen Verhältniss zu einander einleiten. Beim Abdestilliren der Campher-Sulfurylchlorid-Lösung resultirt meist ein campherhaltiges Produkt; man muss wiederholt rectificiren, um reines Chlorid zu gewinnen. — Hinsichtlich der theoretischen Erklärung dieser eigenthümlichen Wirkungsweise des Camphers, welche bekanntlich auch Eisessig und Ameisensäure zeigen, ist man noch sehr im Unklaren. Jedenfalls ist sie nicht in rein chemischen Anziehungskräften zu suchen, sondern in mechanischen Ursachen, über deren Natur wir bis jetzt freilich auch nur muthmassen können. — Die dem Sulfurylchlorid entsprechende Brom- resp. Jodverbindung lässt sich nicht auf diese Weise darstellen, weil Brom und Jod sehr leicht auf Campher einwirken; ebensowenig führt die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf HJ, HBr oder deren Salze zum Ziel. Letztere Reaction nimmt vielmehr folgenden Verlauf:

$$2\,HBr + SO^2Cl^2 = Br^2 + SO^2 + 2\,HCl.$$

Nach Angaben S. Bidwell's[2]) wächst der elektrische Leitungswiderstand des **Selens** bis zu einer bestimmten Grenze mit der Temperatur, welche von der krystallinen Struktur des Selens abhängig ist und bei ca 25° C. liegt. Oberhalb dieser Grenze nimmt der Widerstand wieder rasch ab.

Krystallisirtes Selen erhält man durch vorsichtige Sublimation

1) J. pr. Ch. [2] **28**, 351; **24**, 168. 2) Phil. Mag. [5] **11**, 302.

des amorphen Selens aus einer Verbrennungsröhre, welche durch einen Asbestpfropfen lose verschlossen ist. In dem Asbest finden sich dann Selenkrystalle von 2—3 mm Grösse. H. Bornträger[1]).

Einige **Fluotelluride** sind von A. Högbom[2]) dargestellt worden. Er erhielt sie, indem er Lösungen von telluriger Säure und verschiedenen Hydraten resp. Carbonaten in Flusssäure über Schwefelsäure verdunsten liess. Beschrieben werden: *Tellurfluorid*, $TeFl^4 + 4\,H^2O$; *Ammoniumfluotellurid*, $NH^4Fl^5Te + H^2O$, farblose Prismen; *Kaliumfluotellurid*, NH^4Fl^5Te, farblose Nadeln; *Bariumfluotellurid*, $BaFl^{10}Te^2 + H^2O$, unregelmässige Blättchen.

Eine *Fixation des atmosphärischen* **Stickstoffs** durch vegetabilische Erde, wie Déherain[3]) seinerzeit annehmen zu müssen glaubte, konnte Th. Schlösing[4]), trotz vielfacher Versuche, nicht constatiren; im Gegentheil, alle Versuche beweisen, dass eine Entbindung von Stickstoff stattfinde.

Gewicht des Liters *atmosphärischer Luft*. P. J. Broch[5]) Bei der Temperatur τ u. 1 mm Druck ist das Gewicht $N_\tau = 1{,}293052 : [(1 + 0{,}00367\,\tau).760]$, unter der Voraussetzung, dass die Luft 0,0004 Th. CO^2 enthält.

E. W. Morley[6]) beschreibt eine Methode zur genauen und raschen *Luftanalyse*.

Ueber die *Synthese des Ammoniaks* aus Wasserstoff und Stickstoff berichtet G. S. Johnson[7]). Verf. versuchte zunächst eine Vereinigung von H u. N durch Ueberleiten der Gase über rothglühendes Kupfer zu bewirken; indessen entstanden nur Spuren von Ammoniak. Als aber an Stelle des Kupfers Platinschwamm angewandt wurde, vollzog sich die Synthese des NH^3 sehr leicht, selbst wenn das Platin nicht erhitzt wurde. Bei einem Versuche wurden in 2½ Stunden 0,0144 gr NH^3 gebildet. Stickstoff und Wasserstoff waren vorher auf's sorgfältigste gereinigt, so dass jede andere Möglichkeit der Bildung von Ammoniak, ausser durch directe Vereinigung von H und N, ausgeschlossen war. Der Stickstoff zu diesen Versuchen war aus salpetrigs. Ammon gewonnen worden. Wurde derselbe, bevor er mit Wasserstoff gemischt zum Platinschwamm gelangte, zur Rothgluth erhitzt, oder benutzte man Stickstoff, welcher aus der Luft durch Glühen mit met. Kupfer dargestellt worden war, so bildete sich *kein* Ammoniak. Dagegen lieferte

1) Dingl. pol. J. **242**, 55.
2) Bull. soc. chim. **35**, 60.
3) Vergl. Jahresber. f. r. Ch. 1875.
4) Ann. chim. phys. [5] **24**, 284.
5) Pogg. Beibl. **5**, 553.
6) Amer. Ch. J. **3**, 275.
7) Ch. Soc. J. 1881, 128; 130; C.Bl. **12**, 177; 519.

ein auf nassem Wege gereinigter atmosphärischer Stickstoff wieder leicht Ammoniak. G. S. J. glaubt deshalb annehmen zu müssen, dass der Stickstoff in einer aktiven und einer inaktiven Modifikation existire (??), erstere werde durch Erhitzen in letztere übergeführt; weitere Versuche sollen, wie Verf. hofft, diese Annahme bestätigen. — Gegen diese Versuche machte Lewis T. Wright[1]) Einwendungen. Er zeigte zunächst, dass die Zersetzung des salpetrigsauren Ammons nicht ganz einfach sei. Er wies in dem entwickelten Stickstoff experimentell NH^3, NO und NH^4NO^2 nach. Ferner fand Er, dass Stickoxyd durch Eisenoxydulsulfat nicht absolut vollständig absorbirt werde und dass dieses Gas beim Zusammentreffen mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwamm Ammoniak liefere. Stickstoff, aus NH^4Cl und KBrO entwickelt lieferte kein NH^3. L. T. W. ist daher geneigt, die von Johnson beobachtete Ammoniakbildung einer Verunreinigung der benutzten Gase zuzuschreiben, eine Einwendung, welche von Johnson in seiner letzten oben citirten Abhandlung energisch zurückgewiesen wird.

Gewinnung von *Ammoniak und Ammoniaksalzen* aus Urin und dergl. R. Brullé und A. Leclerc[2]).

Nach dem Patente von J. P. Rickmann und J. B. Thompson[3]) soll *Ammoniak* durch langsame Verbrennung von Kohle in Luft und Wasserdampf erzeugt werden. Um Ammonsulfat zu gewinnen, kann man der Kohle Pyrite beimengen. — W. Ch. Young[4]) leitet die Destillationsproducte von Theerwasser zusammen mit Luft und ev. auch schwefliger Säure durch einen passenden Ofen und gewinnt auf diese Weise *Ammonsulfat*. — Th. G. Young[5]) will *Ammoniak* direkt aus H und N durch elektrische Entladung gewinnen. — Ein weiteres Verfahren zur Gewinnung von *Ammoniak* und seinen Salzen ist G. Th. Glover[6]) patentirt worden. Er leitet ein Gemenge von stickstoffreichen Ofengasen, Wasserdampf und Salzsäure über rothglühende Kohle, bituminöse Schiefer und dergl. Der Salmiak wird durch Condensation gewonnen oder zur Darstellung von Ammonsulfat in Schwefelsäure aufgefangen. — G. N.

---

1) Ch. Soc. J. 1881, 357.
2) Berl. Ber. 14, 697; Engl. P. 1086 vom 13. März 1880.
3) Berl. Ber. 14, 1017; Engl. P. 896 vom 1. März 1880.
4) Berl. Ber. 14, 1017; Engl. P. 1310 vom 30. März 1880.
5) Berl. Ber. 14, 1018; Engl. P. 1640 vom 26. April 1880.
6) Berl. Ber. 14, 1221; Engl. P. 1890 vom 8. Mai 1880.

Tucker[1]) lehrt *Ammoniak* und seine Salze im Grossen aus Borstickstoff und Wasserdampf darstellen.

Analog den Verbindungen des Chlorwasserstoffs mit Ammoniak[2]) hat L. Troost[3]) auch Verbindungen des *Brom- und Jodwasserstoffs mit Ammoniak* dargestellt. Beschrieben werden: *Biammoniakbromhydrat*, $HBr. 4 NH^3$, Schmpkt. +6°, Erstarrungspunkt gegen —20°. Rhomboïdale, energisch depolarisirende Blätter. *Heptammoniakbromhydrat*, $HBr. 7 NH^3$, Schmpkt. —20°; die flüssige Masse erstarrt oft erst bei — 45° wieder. Die 3 *Jodhydrate* besitzen ganz dieselbe Zusammensetzung; die Verbindung mit $4 NH^3$ schmilzt bei —12°, diejenige mit $7 NH^3$ bei —28°. Für sämmtliche Verbindungen sind Tabellen der Dissociationstensionen angegeben.

Fügt man zu einer gesättigten Lösung von Bromammonium soviel Brom, als zur Bildung von NH^4Br^3 nöthig ist und lässt die Lösung über H^2SO^4 verdunsten, so erhält man grosse, rothe, säulenförmige Krystalle von *Ammoniumtribomid*, $NH^4 Br.Br^2$. Die Krystalle verlieren schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft sehr leicht alles »freie« Brom; sie sind in Wasser leicht löslich, und der Lösung wird das Brom durch Schütteln mit CS^2 oder $CHCl^3$ oder Durchleiten von Luft völlig entzogen. Wahrscheinlich existirt auch noch ein Pentabromid. Beim Lösen des Broms in Bromammonium wird viel Wärme entbunden. H. W. Bakhnis Roozeboom[4]).

Nach N. Bronnikoff's[5]) Untersuchungen ist die colorimetrische Bestimmung des *Ammoniaks* mittelst Nessler's Reagenz, sowie die col. Bestimmung der *salpetrigen Säure* mittelst m—Phenylendiamin nicht genau; im ersteren Falle können die Resultate um 10 % unter sich abweichen.

Th. Salzer[6]) theilt mit, dass *Ammoniak* durch *Nessler's Reagens* nicht nachgewiesen werden könne, wenn die Flüssigkeit Bicarbonate enthalte, indem die sog. halbgebundene Kohlensäure, gleich einer freien Säure, die Bildung von Tetramerkurammoniumjodid verhindere. T. S. gibt dann weiter Mittheilungen über einige Reactionen, welche sich hierauf gründen lassen (z. B. Nachweis von halbgebundener CO^2 neben vollständig gebundener, Nachweis von Alkalihydrat neben Alkalicarbonat, Werthbest.: von Aetzkali und Aetznatron).

---

1) Berl. Ber. **14**, 1221; D.R.P. 13392 vom 25. April 1880.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 49.
3) Compt. rend. **92**, 715.
4) Berl. Ber. **14**, 2398.
5) CBl. **12**, 250 nach Z. rusk. chim. obsc. **13**, 50.
6) Z. annal. Ch. **20**, 225.

Durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Jod erhielt W. H. Seamon[1]) *Jodammoniumjodid*, $(NH^3J)J$.

Zur Bestimmung des *Stickoxyduls* in Gasgemischen schlägt G. Lunge[2]) Absorption desselben durch luftfreien, absoluten Alkohol vor. Die Löslichkeit der andern Gase des Gemisches in Alkohol und die Tension des Alkoholdampfes sind natürlich zu berücksichtigen. Nach G. L. ist es durchaus unstatthaft, das N^2O erst nach Absorption aller andern Gase zu bestimmen, da es in den gebräuchlichen Absorptionsmitteln (Kali- und Natronlauge, Schwefelsäure, Eisenvitriollösung etc.) zu sehr löslich ist, so dass es leicht vorkommen kann, dass in einem complicirten Gasgemisch eine selbst bedeutende Menge N^2O übersehen wird. — Schliesslich werden noch verschiedene praktische gasanalytische Apparate beschrieben.

H. Goldschmidt[3]) erinnert daran, dass vor ihm bereits A. W. Tilden[4]) die *Existenz* der *Chloruntersalpersäure* $(NOCl^2)$ bezweifelt habe.

H. Sulliot[5]) beschreibt einen Apparat zur Desinfection der Abtrittsgruben etc. vermittelst *nitroser Gase*[6]) (Bleikammerkrystalle, nitrose Schwefelsäure), sowie einige mit demselben angestellte Versuche.

R. Warrington[7]) stellte Versuche an, um die während des Verdampfens von Wasser aufgenommene *salpetrige Säure* nachzuweisen. Die grössten Mengen salpetriger S. werden dann gefunden, wenn die Oberfläche des Wassers mit der Luft und den Verbrennungsproducten[8]) des Heizapparates in Berührung kam. Schon beim blossen Stehen an der Luft nimmt Wasser salpetrige Säure aus derselben auf, wie Verf. mit Hülfe des Griess'schen Reagens[9]) nachweisen konnte. Die Grenze der Anwendbarkeit für dieses Reagens ist 1 : 500 Millionen; in diesem Falle tritt die Färbung allerdings erst im Verlaufe von 24 Stunden, aber namentlich beim Vergleich mit destillirtem, HNO^3-freiem Wasser immer noch deutlich erkennbar ein.

Einige Beiträge zur Geschichte der *Bildung der Salpetersäure*. P. Hautefeuille und Chappuis[10]). Verff. glauben nachgewiesen zu haben, dass die Bildung von *Salpetersäure* durch das elektrische

---

1) C.Bl. **12**, 786.
2) Berl. Ber. **14**, 2188.
3) Ann. Ch. **207**, 120.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 36.
5) Bull. soc. chim. **35**, 356.
6) Vergl. Jahresber. f. r. Ch. 1880, 30.
7) Ch. Soc. J. 1881, 229.
8) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 31.
9) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 25.
10) Compt. rend. **92**, 134.

Effluvium auf der intermediären Bildung der sehr unbeständigen *Uebersalpetersäure*, welche sie spectroskopisch nachweisen konnten, beruhe. Diese Verbindung entsteht nämlich selbst bei einer ziemlich geringen elektrischen Spannung, während zur Bildung der Untersalpetersäure sehr starke elektrische Tensionen erforderlich sind. Die Bildung von NO^2 ist indessen stets nur eine Folge der Zersetzung der Uebersalpetersäure durch die gleichzeitig eintretende Erhitzung. In der That lässt sich die Bildung von NO^2 auch bei geringer elektrischer Spannung bewirken, wenn man den ganzen Ozonisations-Apparat vorher auf eine entsprechende Temperatur erwärmt. Bei Gegenwart von Wasserdampf entsteht sofort das Endproduct der Zersetzung der Uebersalpetersäure, die Salpetersäure. Ob die Bildung der Salpetersäure auf diese Weise mit der Entstehung der Salpeterlager in heissen Ländern zusammenhängt, betrachten Verff. noch als offne Frage.

Durch zahlreiche Versuche an Hunden und Kaninchen wies F. Röhmann [1]) nach, dass *Salpetersäure und salpetrige Säure* im Thierorganismus nicht aus den Elementen oder durch Zersetzung stickstoffhaltiger Substanzen erst gebildet werden, sondern dass erstere fertig gebildet mit den Nahrungsmitteln eingeführt wird, und letztere durch Reduction der Salpetersäure in bestimmten Geweben (Speichel- und Schweissdrüsen) entsteht. Die zugeführte HNO^3 wird theilweise als solche im Harne ausgeschieden; HNO^2 erleidet zunächst wieder Oxydation und wird ebenfalls partiell als HNO^3 aus dem Körper entfernt. Frischer Harn enthält *nie* salpetrige Säure. Ein sehr grosser Theil der beiden Säuren wird indessen im Körper reducirt, wahrscheinlich zu Ammoniakverbindungen oder freiem N. — Verf. betont schliesslich noch die Wichtigkeit der Erörterung des letzteren Punktes für unsere Kenntniss des thierischen Stoffwechsels.

Eine Methode der *Trennung und Bestimmung der Salpetersäure und salpetrigen Säure* ist von A. Piccini [2]) angegeben worden. Dieselbe gründet sich einerseits auf die Reduction beider Säuren durch Eisenoxydulsalze und Messen des entwickelten Stickoxyds, andererseits auf den Umstand, das Nitrite schon durch Essigsäure, Nitrate dagegen erst durch starke Mineralsäuren zersetzt werden. Als Eisenoxydulverbindung wendet A. P. eine sehr concentrirte, neutrale Eisenchlorürlösung an. Zahlreiche Beleganalysen sind beigefügt. Bezüglich der Einzelheiten des Verfahrens sei auf die Abhandlung verwiesen.

1) Z. phys. Ch. 5, 233. 2) Gaz. ch. it. 11, 267.

Erkennung und Bestimmung der *Nitrate* im Brunnenwasser. A. Wagner [1]). Zusammenstellung und kritische Prüfung der bekannten Methoden.

Ueber die *Dissociation der Nitrate* durch das Wachsthum der Pflanzen im Dunkeln. Boussingault [2]).

Frank Hatton [3]) publicirte eine ausführliche Abhandlung über »die *Oxydation der organischen Stoffe* im Wasser durch Filtration über Sand u. dgl. und über die *Reduction der Nitrate* durch Kanalisation (»sewage«), schwammiges Eisen und andere Agentien«.

Einwirkung der Salpetersäure auf Metalle. E. J. Maumené [4]).

Auf die Gefahr einer *Entzündung* vegetabilischer Stoffe durch starke *Salpetersäure*, z. B. beim Verpacken in Kisten mit Stroh u. dergl., macht K. Kraut [5]) aufmerksam.

Notiz über die *Uebersalpetersäure.* Berthelot [6]). (Vergl. Hautefeuille und Chappuis pag. 23).

Einige neue Verbindungen des *Schwefelstickstoffs* [7]) hat E. Demarcay [8]) beschrieben. Durch Einwirkung von kaltem Schwefelchlorür (S^2Cl^2) auf festen Schwefelstickstoff erhält man ein tief schwarzes, krystallines Pulver mit metallisch grünem Reflex und intensiv carminrothem Strich; es besitzt die Zusammensetzung *Dithiotetrathiazyldichlorid*, $S^6N^4Cl^2 = 2S^2N^2 + S^2Cl^2$. Mit H^2SO^4 behandelt, entwickelt die Verbindung HCl; doch konnte das Sulfat nicht isolirt werden. In der Wärme zersetzt sich das Dichlorid nach der Gleichung: $3S^6N^4Cl^2 = 4S^4N^3Cl + S^2Cl^2$. — Durch Einwirkung von Thiazylchlorid (SNCl) auf Schwefelchlorür erhält man bräunlich-gelbe Krystalle von *Thiodithiazyldichlorid*, $S^3N^2Cl^2$, gemäss der Gleichung: $4SNCl + S^2Cl^2 = Cl^2 + 2S^3N^2Cl^2$. Das Sulfat ist sehr unbeständig und konnte nicht isolirt werden. Wasser zersetzt die Verbindung zu $S^3N^2O^2$, einem schwarzen Körper, der sich in Wasser theilweise mit citrongelber Farbe löst. — Durch Einwirkung von Chlor liefert das Dichlorid wieder Thiazylchlorid. Die Zersetzung des Dichlorids bei 100° ist sehr complicirt; gut charakterisirte, neue Produkte konnten seither dabei nicht nachgewiesen werden.

Das *Atom-Volum des* **Phosphors** bei seinem Siedepunkt ist =

1) Z. anal. Ch. **20**, 329.
2) Ann. chim. phys. [5] **22**, 433.
3) Ch. Soc. J. 1881, 258.
4) Bull. soc. chim. **35**, 598.
5) Berl. Ber. **14**, 301.
6) Bull. soc. chim. **35**, 227; Ann. chim. phys. [5] **22**, 432.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 32.
8) Compt. rend. **92**, 726.

20,91, mit einem wahrscheinlichen Fehler von ± 0,3987. D. O. Masson und W. Ramsay[1]).

Die *Auflösung des Phosphors* in Alkohol erfolgt bei Luftzutritt rascher als bei Luftabschluss. In beiden Fällen tritt theilweise Oxydation des Phosphors ($\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{4}$ des gelösten P) ein, die Lösung reagirt sauer. Schacht[2]).

Bestimmung von *Phosphor* im Stahl. J. Oliver Arnold[3]). Vf. hat die Molybdän- und Magnesiamethode mit einander verglichen. Beide geben nur dann gute Resultate, wenn der grösste Theil des Eisens vor der P-Bestimmung entfernt ist.

Im Darminhalte, sowie in verschiedenen Organen eines in Folge acuter *Phosphorvergiftung* Verstorbenen wies Poleck *phosphorige Säure* nach. H. Friedberg[4]).

Aufsuchung von *Phosphor* im Harn und den Fäces bei Vergiftungen. Dragendorff[5]). Verwahrung gegen die von Selmi[6]) fälschlich ihm zugeschriebene Angabe: »dass in Phosphorvergiftungsfällen die Untersuchung des Harns und der Fäces ohne Nutzen sei«.

Einwirkung des Phosphors auf Jod und Bromwasserstoffsäure. A. Damoiseau[7]).

Phosphorpentajodid, aus Jod und Phosphor (in CS^2 gelöst) in einer N-Atmosphäre dargestellt, bildet dunkelcarmoisinrothe dicke Nadeln oder dünne Prismen. Hampton[8]).

In den Rückständen bei der Bereitung von Aethyljodid fand B. S. Burton[9]) ein *Phosphoroxyjodid* von der Formel $J^6P^8O^8$. Rothe, körnige Krystalle, theilweise unzersetzt sublimirend; Schmpkt. 140°. Aehnliche (oder derselbe?) Körper bilden sich bei der Bereitung von Methyljodid und rauchender Jodwasserstoffsäure.

Selbstentzündlichen *Phosphorwasserstoff* stellte J. Brössler[10]) durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (aus Zn und H^2SO^4 oder auch Zn und KOH) auf Phosphor dar. Passende Temperatur: 40—50° C. Wasserstoff aus Sn und HCl bewirkt nur Bildung von gewöhnlichem PH^3; dagegen entsteht sofort selbstentzündliches Gas, wenn man dem Reactionsgemisch einige Tropfen concentrirte HNO^3 zufügt.

---

1) Ch. Soc. J. 1881, 50.
2) Arch. Pharm. [3] 18, 392.
3) C.Bl. 12, 388.
4) Berl. Ber. 14, 2601 aus Virchow's Archiv 83, 501.
5) Arch. Pharm. [3] 18, 139.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 32.
7) Bull. soc. chim. 35, 49; vergl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1880, 35.
8) Arch. Pharm. [3] 18, 316.
9) Amer. Ch. J. 3, 280.
10) Berl. Ber. 14, 1757.

Nach B. Reinitzer's [1]) Untersuchungen besitzt das Verbrennungsprodukt des Phosphors bei beschränktem Luftzutritt allerdings die einfachste Formel P^2O^3, ist aber durchaus nicht als *Phosphorigsäureanhydrid* zu betrachten. Durch passende Behandlung mit Wasser erhält man daraus nämlich eine goldgelbe Lösung, welche alle Eigenschaften einer Lösung des Leverrier'schen »*phosphorsauren Phosphoroxyds*« zeigt, also beim Erhitzen auf 80° sofort, langsamer in der Kälte coagulirt u. s. w. Dabei treten als Zersetzungsprodukte auf: ein gelber oder rother, amorpher, flockiger Körper (Leverrier's *Phosphoroxydhydrat*, $P^4O + 2H^2O$) und in Lösung Phosphorsäure, phosphorige und unterphosphorige Säure, neben Phosphorwasserstoff. Beim Uebergiessen des sog. Phosphorigsäureanhydrids mit Wasser ohne weitere Vorsichtsmassregeln entstehen in Folge der starken Erwärmung diese Produkte sofort, ohne das Zwischenstadium der goldgelben Lösung. — Die theils gelben, theils rothen, amorphen, flockigen Körper, welche dabei auftreten, besitzen eine schwankende Zusammensetzung und sind wahrscheinlich als fester Phosphorwasserstoff (nP^4H^2) zu betrachten, dessen H theilweise durch O ersetzt ist. Das Endglied dieser Körperreihe ist dann P^4O. — Eine ausführliche Abhandlung über diesen Gegenstand soll baldigst in den Sitzungsberichten der Kaiserl. Akademie zu Wien erscheinen. —

Zur Bereitung der *Phosphorsäure* aus Phosphor gibt Lloyd [2]) einige Kautelen.

Darstellung von *phosphorsauren Salzen* aus natürlichen Phosphaten. W. J. Williams [3]). Gepulverte Thonerde-, Eisen- und Erdalkaliphosphate werden mit Kochsalz und fein gepulverter Kohle, Coaks, metallischem Eisen u. dergl. Reductionsmitteln gemischt und in einer Retorte unter Durchleiten von Luft und überhitztem Wasserdampf geglüht. Es entwickelt sich HCl, und es bilden sich Natriumphosphat und -Aluminat, welche ausgelaugt werden und leicht zu trennen sind.

Natriumsesquiphosphat, $Na^3H^3P^2O^8 + \frac{1}{2}H^2O$, und das entsprechende *Arseniat* haben E. Filhol und Senderens [4]) dargestellt. Beide Salze sind etwas zerfliesslich und sehr leicht löslich in Wasser; sie krystallisiren erst dann aus, wenn die Lösung honigconsistent geworden ist.

---

1) Berl. Ber. **14**, 1884.
2) Arch. Pharm. [3] **18**, 153.
3) Berl. Ber. **14**, 696; Engl. P. 993 vom 8. März 1880.
4) Compt. rend. **93**, 388.

Ch. Delattre[1]) theilt mit, dass *Bicalciumphosphat*, $PO^4CaH + H^2O$, beim Kochen mit Wasser theilweise in Mono- und Tricalciumphosphat zerfällt. Die Löslichkeit des Bicalciumphosphats in Wasser ist 1 : 9293 bei 15° C. Eine solche kalt gesättigte, wässrige Lösung wird beim Kochen völlig in obigem Sinne zersetzt.

Aus den oxydirten Sodarückständen gewinnt W. A. Hills[2]) durch Umsetzung mit Natriumphosphat *Calciumphosphate und Natriumthiosulfat.*

Ueber die Rolle der *Phosphorsäure* im vulkanischen Boden. P. de Gasparin[3]). L. Ricciardi[4]). Ueber den vulkanischen Boden von Catama. V. Tedechi di Ercole[5]).

Bei der *Phosphorsäurebestimmung* durch Molybdänlösung lässt sich nach A. Atterberg[6]) das lange Digeriren bei 30—60° völlig umgehen. Verf. liefert den experimentellen Beweis, dass durch blosses Aufkochen der mit salpetersaurer Molybdansäurelösung versetzten Phosphorsäurelösung letztere vollständig gefällt wird.

Die volumetrische *Bestimmung der Phosphorsäure* in Superphosphaten führt E. Perrot[7]) in der Weise aus, dass er das Phosphat mit verdünnter Salpetersäure auszieht, das saure Filtrat mit Ammoniak übersättigt, den Niederschlag in Essigsäure löst und die mit Ammoniak genau neutralisirte essigsaure Lösung des Kalk- und Magnesiaphosphats mit titrirter Silberlösung fällt. Der Silberüberschuss wird mit Kochsalzlösung zurückgemessen.

Ueber die *Bestimmung der Phosphorsäure* in Phosphaten ist eine grosse Anzahl Abhandlungen veröffentlicht worden: »Ueber das Verhalten von Phosphaten zu Citronsäurelösung«; A. Grupe und B. Tollens[8]). »Ueber das Verhalten einiger Phosphate gegen Ammoniumcitrat« und »Zur Chemie der Superphosphate«; E. Erlenmeyer[9]). »Zur Frage der Anwendbarkeit des Ammoniumcitrats bei Untersuchung von Düngephosphaten«; R. Hercher und P. Wagner[10]). »Ueber die Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure mittelst Ammoniumcitrats«; A. König[11]). »Zur Bestimmung der löslichen Phosphorsäure in Superphosphaten«;

---

1) Bull. soc. chim. **35**, 358.
2) Berl. Ber. **14**, 1018; Engl. P. 1512 vom 13. April 1880.
3) Compt. rend. **92**, 1323; **93**, 27.
4) Compt. rend. **92**, 1514.
5) Compt. rend. **92**, 1516.
6) Berl. Ber. **14**, 1217 aus Landwirthschaftl. Versuchsstat. **26**, 423.
7) Compt. rend. **93**, 495.
8) Berl. Ber. **14**, 754; 1042.
9) Berl. Ber. **14**, 1253; 1869.
10) Berl. Ber. **14**, 1725.
11) Z. anal. Ch. **20**, 49.

S. Drewsen [1]). »Die Bestimmung der in citronensaurem Ammoniak löslichen Phosphorsäure«; A. Herzfeld und G. Feuerlein [2]). »Ueber die Löslichkeit des Tricalciumphosphats in Ammonsalzen und den neutralen Alkalisalzen, in Bezug auf die Analyse und die Agrikultur«; A. Terreil [3]). »Zur Phosphorbestimmung in Körneraschen«; E. v. Raumer [4]). »Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure im Bier«; L. Meyer, A. Meyer, Skalweit, C. Gilbert [5]). »Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure im Fischguano«; F. Rossi [6]). Die Arbeiten enthalten alle wenig thatsächlich Neues; wir haben nur Folgendes hervorzuheben: An Stelle des Ammoniumcitrats (sog. Petermann'sche Reagens) zur *Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure* schlagen A. G. und B. T. [7]) eine ¼ %ige Citronensäurelösung vor, welche Tricalciumphosphat nur sehr wenig, Dicalciumphosphat aber ziemlich leicht löst. Die ausführliche Abhandlung hierüber, einschl. analytischer Belege, wird in Aussicht gestellt. — Diese Beobachtungen werden von A. H. und G. F. [2]) bestätigt, doch weichen letztere Verff. hinsichtlich der Auffassung der Wirkungsweise des Ammoniumcitrats auf Dicalciumphosphat von der Ansicht A. G. und B. T.'s ab. Sie selbst nehmen nämlich Doppelsalzbildung an, während A. G. und B. T. die Wirkung einer doppelten Umsetzung beider Salze zuschreiben. — E. E. [8]) schreibt das Zurückgehen der Phosphorsäure in den Superphosphaten hauptsächlich dem *Eisengehalt* derselben zu, während ein Thonerdegehalt weniger in Betracht komme. Besonders merkwürdig ist das Verhalten des *Trialuminiumphosphats* gegen die verschiedenen gebräuchlichen Citratlösungen; während die saure Citratlösung nur ca. 3 % und die neutrale ca. 6 % in einer Stunde aufzunehmen vermag, bringt die ammoniakalische Citratlösung das ganze Salz in 25 Minuten vollständig in Lösung. E. E. hebt weiter noch hervor, dass schon ein geringer Zusatz von *Ammoniumcitrat* die *Fällung des Magnesiumoxalats* aus einer mit Magnesiamixtur versetzten oxalsauren Flüssigkeit vollständig verhindert, während selbst bei sehr reichlichem *Salmiakzusatz* immer noch Magnesiumoxalat gefällt wird. Verf. hat hierauf eine Methode der Analyse von Calciumphosphaten, Phos-

1) Z. anal. Ch, **20**, 54.
2) Z. anal. Ch. **20**, 191.
3) Bull. soc. chim. **35**, 548.
4) Z. anal. Ch. **20**, 375.
5) Z. anal. Ch. **20**, 463; 464 aus: Hannover'sche Monatsschrift »Wider die Nahrungsfälscher« **3**, 100; 117; 129; 140; 158.
6) Gaz. ch. it. **11**, 243.
7) Berl. Ber. **14**, 754; 1042.
8) Berl. Ber. **14**, 1253; 1869.

pheriten und Superphosphaten gegründet, deren Veröffentlichung in der Kürze erfolgen soll. — R. H. und P. W.[1]) geben an, dass bei Gegenwart von Ammoniumcitrat die Fällung der Phosphorsäure nur eine unvollständige sei, und sie finden weiter, in Uebereinstimmung mit A. K.[2]), dass durch Ammoniumcitrat um so mehr Phosphorsäure aus dem Phosphat gelöst wird, je grösser einerseits der Ueberschuss an Ammoniumcitrat, und je geringer andererseits der Gypsgehalt des betreff. Phosphats ist. — Die *Löslichkeit des Tricalciumphosphats* in Ammoniaksalzen in nach A. T.'s[3]) Untersuchungen der Menge der letzteren proportional. Sie ist bei Acetat am kleinsten (Löslichkeits-Coëfficient = 0,255 für je 100 als Ammonsalz vorhandene Säure), bei Citrat am grössten (Coëfficient = 7,02 im Mittel). — Bei der Analyse von *Körneraschen* ist es nach E. v. R.[4]) nöthig, die Substanz vor dem Veraschen mit Barytwasser zu befeuchten, weil sonst in Folge von Pyrophosphatbildung der Gehalt an Phosphorsäure bei indirekter Bestimmung zu klein gefunden wird.

O. W. Huntington[5]) beschreibt das *Linienspectrum des* **Arsens**, sowie die Apparate, welche er zu dessen Erzeugung benutzte.

W. Fresenius[6]) macht darauf aufmerksam, dass die Fresenius-Babo'sche Methode zur *Nachweisung von Arsen* sich in den meisten Werken mehr oder weniger falsch beschrieben findet. Verf. hat die Methode einer genauen Prüfung unterworfen und weist ausdrücklich darauf hin, dass die von F.-B. ursprünglich angegebene Ausführungsweise die *allein richtige* ist. Alle später von anderer Seite vorgeschlagenen resp. vorgenommenen Modificationen seien nicht nur *keine* Verbesserungen, sondern bedingten z. Th. ganz erhebliche Fehler. Verfahre man genau nach der Originalvorschrift, so sei die Methode so genau als die Marsh'sche und ebenso einfach und zuverlässig.

Bei der Bestimmung dès *Arsens* als Magnesiumpyroarseniat ist es zu empfehlen, den getrockneten Niederschlag mit etwas conc. HNO^3 zu befeuchten und dann zu glühen. Eine Reduction der As^2O^5 durch das entweichende NH^3 kann hierbei nicht eintreten. F. Reichel[7])

1) Berl. Ber. **14**, 1725.
2) Z. anal. Ch. **20**, 49.
3) Bull. soc. chim. **35**, 548.
4) Z. anal. Ch. **20**, 375.
5) Sill. amer. J. [3] **22**, 214.
6) Z. anal. Ch. **20**, 522.
7) Z. anal. Ch. **20**, 89.

Scheidung und Bestimmung des *Arsens*. E. Fischer [1]). Ausführl. Abhandlung.

Zur chemischen *Theorie der Arsenwirkungen* [2]). C. Binz und H. Schulz [3]). Die Verff. vertheidigen ihre Theorie gegenüber den Angriffen von Filehne [4]) und Dogiel [5]).

Italo Giglioli [6]) hat Versuche angestellt, um zu entscheiden, ob durch die Einwirkung von Schimmelpilze auf organische, arsenhaltige Stoffe, die Bildung von *Arsenwasserstoff* veranlasst werde, und sich darauf vielleicht die Schädlichkeit arsenhaltiger Tapeten zurückführen lasse. Nur bei einem Versuche konnte er die Entstehung eines arsenhaltigen Gases constatiren. Er ist daher der Ansicht, dass die Schädlichkeit arsenhaltiger Tapeten auf Verstäubung beruhe.

Durch Zusammenschmelzen gleicher Moleküle Jod und Arsendisulfit erhielt R. Schneider [7]) eine glasige, amorphe, braunrothe Masse von der einfachen Formel AsSJ. Man erhält dieselbe Verbindung auch durch Zusammenschmelzen von AsJ^3 mit As^2S^3; sie ist aus verschiedenen Gründen als *Arsenjodosulfuret*, $AsJ^3 . As^2S^3$, zu betrachten. Krystallisirt konnte der Körper bis jetzt noch nicht erhalten werden. — In ähnlicher Weise hat R. S. die Verbindung $2\,(AsJ^3, As^2S^3) + 3\,SJ^2$ dargestellt. Dieselbe krystallisirt aus siedendem CS^2 in mennigrothen Blättchen.

Verbindungen von *Arsen* mit *Jod* sind von E. Bamberger und J. Philipp [8]) dargestellt worden. *Arsentrijodid*, AsJ^3, wird ausser auf die bekannten Weisen auch erhalten, wenn man eine heisse, salzsaure Lösung von As^2O^3 mit concentrirter Jodkaliumlösung versetzt. Das Trijodid scheidet sich z. Th. als gelbes Krystallpulver ab, während ein anderer Theil aus der Mutterlauge beim Erkalten in dunkelroth gefärbten hexagonalen Tafeln auskrystallisirt. Leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, in Salzsäure dagegen schwer löslich; leicht oxydirbar unter Ausscheidung von Jod. Es verbrennt an der Luft mit violetter Flamme: $2AsJ^3 + O^3 = A^2O^3 + 3J^2$. Aus der farblosen Lösung in Wasser kann das Jod unverändert krystallisirt erhalten werden, obwohl diese Lösung unzweifelhaft JH und As^2O^3 enthält. Mit Ammoniak

1) Ann. Ch. **208**, 182; vergl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1880, 39.
2) Vergl. Jahresber. f. r. Ch. 1879, 36.
3) Berl. Ber. **14**, 2400.
4) Virchow's Arch. f. path. Anat. u. Phys. 1881, Bd. 83.
5) Pflüger's Arch. f. d. ges. Phys. 1880, Bd. 24.
6) Gaz. chim. it. **11**, 249, Auszug.
7) J. pr. Ch. [2] **23**, 486.
8) Berl. Ber. **14**, 2643.

bildet das Jodid die weisse Verbindung $2AsJ^3+9NH^3$. Beim Erhitzen mit Alkohol liefert das Jodid Jodäthyl. — *Arsenbijodid*, AsJ^2, wird durch Erhitzen einer CS^2-Lösung des Trijodids mit gepulvertem As auf 150° oder besser durch Schmelzen von As und J (im geschlossenen Rohr) erhalten. Dunkelkirschrothe, strahlig krystalline Masse; krystallisirt aus CS^2 in kirschrothen, spitzen, hohlen Prismen, welche an der Luft sich sehr leicht oxydiren. (Messung von Arzruni.) Leicht löslich in allen Lösungsmitteln; die Lösungen oxydiren sich sehr leicht und dunkeln beim Stehen unter Bildung von Trijodid und Arsenausscheidung. Dieselbe Zersetzung tritt beim Erhitzen mit Wasser sofort ein: $3AsJ^2=2AsJ^3+As$. (Charakteristischer Unterschied von AsJ^3.)

Die verschiedenen käuflichen Sorten *weisser Arsenik* sind mikroskopisch leicht von einander zu unterscheiden, da dieselben, je nach Ursprung, einen grösseren oder geringeren Gehalt an deutlichen Krystallen von As^2O^3 zeigen. E. S. Dana[1]).

Ch. Brame[2]) benutzt zur *Reduction der arsenigen Säuren und des Schwefelarsens* mit gutem Resultate *Barythydrat* $(Ba(OH)^2)$ an Stelle des schwer wasserfrei zu erhaltenden Gemisches aus KCy und K^2CO^3.

Fette verzögern die *Resorption des Arseniks* im thierischen Körper, beschleunigen aber die Ausscheidung desselben. A. Chappuis[3]).

Als ein vielfach wirkendes *Gegengift*, besonders gegen *Arsen-* und *Zink*verbindungen, sowie Digitalin, empfiehlt Jeannel[4]) eine Mischung aus 100 gr Liqu. Ferri sulfuric. oxyd., 800 gr Wasser, 80 gr Magnesia usta und 40 gr reine Thierkohle.

Arsenikuntersuchungen von Tapeten. E. Lütkens[5])

Ueber die Elektrolyse von **Antimonchlorür**lösungen und über das *explosive Antimon* liegt eine ausführliche Abhandlung von Franz Pfeifer[6]) vor, welcher Folgendes zu entnehmen ist: Die Mengen des abgeschiedenen metallischen Antimons sind stets den durch denselben Strom abgeschiedenen Mengen Silbers proportional. Dieses Verhältniss, das elektrolytische Aequivalent, ist constant, und es berechnet sich daraus das *Atomgewicht des Antimons zu 121*, welche Zahl wohl wahrscheinlicher ist als 120 resp. 122. — Das *explosive Antimon* enthält keinen occludirten Wasserstoff. Es stellt

---

1) Groth's Z. **5**, 609.
2) Compt. rend. **92**, 188.
3) Arch. Pharm. [3] **19**, 135.
4) Arch. Pharm. [3] **19**, 157.
5) Berl. Ber. **14**, 546.
6) Ann. Ch. **209**, 161.

eine völlig amorphe, compacte Masse dar, nur hie und da findet sich eine kleine Höhlung. Der grösste Theil des aufgenommenen Antimonchlorürs ist, innig gebunden, ein Bestandtheil der metallischen Substanz. Der Gehalt des explosiven Antimons an demselben schwankt von 4,8—7,9 %; mit zunehmendem Gehalt an $SbCl^3$ nimmt das spez. Gew. des explosiven Antimons ab.

R. Schneider[1]) fand neuerdings in vier Sorten käuflichen **Wismuths** *Silber*[2]) und zwar resp. 0,075, 0,083, 0,621 und 0,188%. Ebenso konnte er in verschiedenen pharmaceutischen Wismuthpräparaten Silber nachweisen (besonders im sog. Magisterium bismuthi, basisch salpeters. Wismuth). Aus dem Umstande, dass die Wülste und Tropfen, welche sich auf der Oberfläche der käuflichen Wismuthbrode so häufig zeigen, stets viel silberreicher und bleireicher waren als das Brod selbst, zog R. S. den Schluss, dass das silberhaltige und bleihaltige Wismuth beim Krystallisiren sich ähnlich wie silberhaltiges Blei verhält; eine silberarme, schwererflüssige Legirung krystallisirt zunächst aus und zuletzt eine silberreichere, leicht flüssigere, welche in Wülsten und Tropfen auf die Oberfläche des Brodes dringt.

Cl. Winkler[3]), dessen frühere Angaben[4]) über das Verhalten des silberhaltigen Wismuths hiermit in Widerspruch stehen, hat die Sache daraufhin auf's Neue untersucht und bestätigt, dass die Ansicht Schneider's die richtige sei. — In der oben citirten Abhandlung[1]) gibt Schneider weiter an, dass die *Lichtempfindlichkeit* des aus basisch salpeters. Wismuth dargestellten *Wismuthoxyds*[5]) nur auf einen Silbergehalt desselben zurückzuführen sei; chemisch reines Bi^2O^3 zeigt absolut keine Schwärzung am Licht.

Die Dichte des flüssigen Wismuths fanden W. Chandler Roberts und Th. Wrightson[6]) zu 10,055, während das krystallisirte Wismuth die Dichte 9,82 besitzt.

Wismuthoxyd ist, wie Walther Hempel[7]) mittheilt, ein gutes Aufschliessungsmittel für Silicate. Man schmilzt dieselben z. d. Z. mit der 20-fachen Menge basisch salpetersauren Wismuths im Platintiegel. Der Zutritt reducirender Gase ist zu vermeiden.

1) J. pr. Ch. [2] **23**, 75.
2) R. S. hatte bereits 1854 auf den häufigen Silbergehalt des käuflichen Wismuths hingewiesen (Pogg. Ann. **91**, 409).
3) J. pr. Ch. [2] **23**, 298.
4) A. W. Hofmann's Bericht über die Entwicklung der chem. Industrie **1**, 958.
5) Vergl. Otto's Lehrb. der anorg. Chemie III, 712, Note.
6) Phil. Mag. [5] **11**, 295.
7) Z. anal. Ch. **20**, 496.

Bezüglich der Einzelheiten und Vortheile des Verfahrens sei auf die Abhandlung verwiesen.

Zur Darstellung von arsenfreiem *basisch salpetersaurem Wismuth* gibt C. Schneider [1]) praktische Vorschriften; ebenso Deschamps [2]) zur Bereitung des Salzes aus rohem Wismuth.

Durch Einwirkung von Jod (in Alkohol oder Jodkalium gelöst) auf bas. Wismuthnitrat erhielt Jaillet [3]) 3 verschiedene *Wismuthjodide (-Oxyjodide?)* von blassgelber, goldgelber und orangerother Farbe.

M. Pattison Muir [4]) hat im Verein mit G. B. Hoffmeister und C. E. Robbs seine Untersuchungen über *Wismuth und Wismuthverbindungen* [5]) fortgesetzt. Die Verfahren zur Darstellung von reinem *Wismuthtetroxyd*, Bi^2O^4, und *Wismuthpentoxyd*, $Bi^2O^5 . H^2O$, werden genau beschrieben. Wasserfreies Tetroxyd nimmt an sehr feuchten Luft Wasser auf (fast entsprechend $Bi^2O^4 . 3\,H^2O$) und erleidet allmählich Zersetzung zu Trioxydhydrat. Aehnlich verhält sich das Hydrat $Bi^2O^5 . H^2O$; es verliert sein Wasser bei 125° und nimmt es an feuchter Luft wieder auf; mit überschüssigem Wasser bildet es $Bi^2O^3 . 2H^2O$. Nicht zu verdünnte HNO^3 führt $Bi^2O^5 . H^2O$ beim Kochen oder längeren Stehen in $Bi^2O^4 . 2\,H^2O$ über; conc. HNO^3 löst das Oxyd unter Sauerstoffentwicklung. — Wismuthoxydul wird durch alkalische Permanganatlösungen in Tetroxyd und Pentoxyd übergeführt; Wismuthtrioxyd zeigt dieses Verhalten nicht. — Die Einwirkungen von CO, H, O und Luft auf die Oxyde des Wismuths bei Temperaturen bis 300° wurde ebenfalls studirt; wesentlich Neues ist darüber nicht zu berichten. — Chlor wirkt auf Bi^2O^3 und Bi^2O^5 unter Bildung von $BiCl^3$ ein; ein Oxychlorid, $Bi^3O^2Cl^3$, entsteht nur in sehr kleiner Menge. Brom reagirt auf beide Oxyde unter Bildung von $BiBr^3$ und ziemlich viel Oxybromid $(BiO)^{11}O^2Br^7$. — Wird eine Lösung von Bi^2O^3 in wässriger Flusssäure eingedampft, so erhält man das *Wismuthhydrofluorid*, $BiFl^3 3FlH$; eine krystalline, zerfliessliche, grauweisse Salzmasse. Durch Erhitzen dieses Salzes erhält man *Wismuthfluorid*, $BiFl^3$, als ein krystallines, graues, schweres Pulver; beim Auskochen von $BiFl^3 . 3FlH$ mit Wasser entsteht das *Wismuthoxyfluorid*, BiOFl; weisses Pulver. Der beim Auflösen von Bi^2O^3 in Flusssäure bleibende Rückstand besteht nach völligem Auswaschen mit kaltem Wasser aus BiOFl . 2 HFl; wäscht man aber mit heissem

1) Arch. Pharm. [3] **18**, 350.
2) Arch. Pharm. [3] **19**, 129.
3) Arch. Pharm. [3] **19**, 395.
4) Ch. Soc. J. 1881, 21.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 34; 1877, 35 u. 36.

Wasser aus, so bleibt BiOFl zurück. Wismuthfluorid, $BiFl^3$, soll in Wasser unlöslich und beständig gegen dasselbe sein; $BiFl^3 . 3HFl$ wird durch kaltes H^2O zu $BiOFl . 2HFl$ zersetzt (vergl. BiOFl). — Versuche, aus $BiBr^3$ und BiJ^3 ähnliche Verbindungen darzustellen, wie sie M. P. M. früher [1]) aus Chlorwismuth erhalten hatte, verliefen durchaus resultatlos.

Unter dem Namen *Beegerit* beschreibt G. A. König [2]) ein neues Mineral, welches in Formen des orthorhombischen Systems krystallisirt und nach der Formel: $(Pb, Cu)^6Bi^2S^9$ zusammengesetzt ist. Fundort: Colorado.

Alaskaït, ein neues Mineral aus der Gruppe der Wismuthsulfosalze, ist von G. A. König [3]) beschrieben worden. Das Mineral ist dem Fahlerz ziemlich ähnlich; seine Formel ist: $(Pb, Zn, Ag^2 Cu^2) S + (Bi, Sb)^2S^3$, sein spez. Gew. = 6,878. In heisser conc. Salzsäure ist es völlig löslich. Fundort: Mount Sneffels, Colorado.

Bor. Durch Erhitzen von Magnesium mit Borsäureanhydrid, oder durch direkte Vereinigung von Bor und Magnesium, oder durch Einwirkung von Magnesium auf Bortrichlorid erhielten Francis Jones und R. L. Taylor [4]) *Magnesiumborid*, Mg^3B^2. Graue, gefrittete Masse. Beim Uebergiessen mit conc. Salzsäure entwickelt sich *Borwasserstoff*, BH^3. Farbloses, unangenehm riechendes, in Wasser wenig lösliches Gas; es verbrennt mit grüner Flamme zu Borsäure und Wasser und wird durch die Hitze unter Abscheidung von Bor zersetzt. Mit Ammoniak liefert es eine durch Säuren zersetzliche Verbindung. Silberlösung wird schwarz gefällt; der Niederschlag enthält Bor und Silber und wird durch heisses Wasser unter Bildung von Borsäure zersetzt. Durch Kaliumpermanganatlösung wird BH^3 zu Borsäure und Wasser oxydirt.

Die Existenz und das Vorkommen der *Borsäure* in den Salzseen und den Mineralwässern der gegenwärtigen Periode bespricht Dieulafait [5]).

A. Michaelis und P. Becker [6]) haben vergeblich versucht, das von C. Councler [7]) beschriebene *Boroxytrichlorid* auf andere Weise darzustellen. Ozon wirkt nicht oder nur spurweise auf BCl^3 ein. Elektrische Funkenentladung bewirkt folgende Umsetzung: $2BCl^3 + O^3 = B^2O^3 + 3Cl^2$.

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 34; 1877, 35 u. 36.
2) Amer. Ch. J. **2**, 379; Groth's Z. **5**, 322.
3) Groth's Z. **6**, 42.
4) Ch. Soc. J. 1881, 213.
5) Compt. rend. **98**, 224.
6) Berl. Ber. **14**, 914.
7) J. pr. Ch. [2] **18**, 399.

Boracit (n. Rose: Stassfurtit) besitzt, je nachdem derselbe aus dem Carnallit oder dem Kainit herstammt, wesentlich verschiedene physikalische Eigenschaften, enthält aber eine und dieselbe chemische Verbindung, neben wechselnden Mengen fremder Salze. Der mit Wasser ausgewaschene Boracit besitzt, wie der krystallisirte d. F.: $2(3MgO, 4B^2O^3), MgCl^2$; er ist in Wasser etwas löslich und geht beim Glühen in Magnesiumborat und Magnesia über. H. Precht und B. Wittjen [1]).

Ein Verfahren zur Darstellung von *krystallisirtem* **Kohlenstoff** hat sich C. v. Buch [2]) patentiren lassen. Er setzt nämlich Schwefelkohlenstoffdampf wochenlang den Wirkungen einer dunklen elektr. Entladung aus. Nach einiger Zeit haben sich durchsichtige Krystalle abgeschieden, welche bei der Verbrennung Kohlensäure liefern.

Völlig *reinen amorphen Kohlenstoff* stellte S. Porcher [3]) durch Zersetzung von reinem CCl^4 mit metallischem Natrium in einer mit Kupferfolie ausgekleideten, schwer schmelzbaren Glasröhre dar. Der so gewonnene Kohlenstoff gab bei der Elementaranalyse absolut kein Wasser.

Die *galv. Leitungsfähigkeit* der Kohle ist von H. v. Jüptner und Hanichi Muraoka [4]) untersucht worden. Die Leitungsfähigkeit ist für verschiedene Kohlensorten sehr verschieden und nimmt mit steigender Temperatur nach bestimmtem Gesetze ab; für natürliche Holz- und Steinkohlen scheint sie sehr gering zu sein.

Die bereits beschriebene Methode [5]) zur *Bestimmung sehr kleiner Mengen org. Kohlenstoffs* haben A. Dupré und H. W. Hake [6]) nun auch auf die Bestimmung des org. Kohlenstoffs in der *Luft* angewandt. Die zweckmässigste Zusammenstellung des Apparates für diese Untersuchungen wird angegeben und die Resultate einer Reihe von Analysen besprochen. Schliesslich geben Verff. noch einen Ueberblick über die seither veröffentlichte, auf diesen Gegenstand bezügliche Litteratur.

Wenn man Schmelztiegel von Berliner Porzellan längere Zeit stark mit unfühlbarer amorpher Kohle erhitzt, so findet eine Art von *Diffusion der Kohle in das Porzellan* statt, ohne dass letzteres seine Form ändert. Ganz derselbe Vorgang scheint auch beim Eisencementationsprozess stattzufinden. R. Sidney Marsden [7]).

1) Berl. Ber. **14**, 2134.
2) Berl. Ber. **14**, 289; Engl. P. 804 vom 24. Febr. 1880.
3) C.Bl. **12**, 786.
4) C.Bl. **12**, 449.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 108.
6) Ch. Soc. J. 1881, 93.
7) Pogg. Beibl. **5**, 172.

Ueber die *Absorption verschiedener Gase durch Kohle* suchte Angus Smith [1]) ein allgemein gültiges Gesetz für die Beziehungen zwischen den physikalischen und chemischen Erscheinungen aufzufinden. Sowohl die durch das gleiche Gewicht Kohle absorbirten Volumina als auch die absorbirten Gewichte lassen sich durch einfache Zahlen ausdrücken, wenn man das absorbirte Wasserstoff-Volum = 1 setzt; so ist z. B. das absorbirte Volum resp. Gewicht für H = 1:

O = 8, resp. 128; CO^2 = 22, resp. 968;
N = — 65; CO = 6, — .

S. nimmt an, dass die Gase physikalische Moleküle besitzen, welche den obigen Zahlen entsprechen und sich während der chemischen Einwirkung zerlegen.

Zur Bestimmung der entfärbenden Kraft der *Knochenkohle* durch quantitative Spectralanalyse. C. H. Wolff [2]).

Max Buchner [3]). Analyse der Bogheadkohle von Resiutta in Böhmen.

Untersuchungen über den Staub der Kohlengruben von Seaham. F. A. Abel [4]). Verf. bespricht den Einfluss des Kohlenstaubs auf Explosionen und deren Verbreitung in den Kohlengruben.

Den beim Auflösen von Stahl in Kupferammoniumchlorid bleibenden kohlehaltigen Rückstand analysirte A. Blair [5]), erhielt indessen keine für eine bestimmte Zusammensetzung sprechende Daten.

Ueber den *Aschengehalt* von Steinkohle und Coke und dessen Bestimmung nach A. Wagner [6]).

F. Muck [7]) Kritik der Versuche Wagner's.

Ueber den Aschengehalt von Coke. A. Wagner [8]). Erwiderung auf die Abhandlung von Muck.

Zur Ausführung von *Aschenbestimmung* im Platintiegel gibt Julius Löwe [9]) einige praktische Vorschläge.

Unter dem Titel: »Ueber die Zuverlässigkeit der *Rauchgasanalysen*«, veröffentlicht H. Bunte [10]) eine Kritik der Abhandlung von A. Wagner [11]) über denselben Gegenstand.

---

1) Arch. Pharm. [3] **19**, 143.
2) Z. anal. Ch. **20**, 470.
3) Dingl. pol. J. **240**, 76.
4) Ann. chim phys. [5] **24**, 384; Monit. scient. [3] **11**, 1024.
5) Amer. Ch. J. **3**, 241.
6) Z. anal. Ch. **19**, 432.
7) Z. anal. Ch. **20**, 178.
8) Z. anal. Ch. **20**, 387.
9) Z. anal. Ch. **20**, 223.
10) Z. anal. Ch. **20**, 163.
11) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 52.

Bezüglich einer Discussion zwischen R. Blochmann[1]) und K. Heumann[2]) über die Ursache des *Nichtleuchtens und des Wiederleuchtendwerdens der Flamme* des Bunsen'schen Brenners, sowie über die entleuchtende Wirkung der Luft in dieser Flamme müssen wir auf die citirten Originalabhandlungen verweisen.

Die *Umwandlung der Kohlenstoffchloride* in *Bromide* und *Jodide* bewirkt G. Gustavson[3]) durch Behandlung der ersteren mit Aluminiumbromid[4]) resp. -Jodid. Die Chloride CCl^4, C^2Cl^4, C^2Cl^6 lassen sich in dieser Weise leicht umwandeln. Werden aber die 3 Chloride zuerst mit Brom versetzt und dann Alumiumstückchen eingetragen, so erleiden sie alle eine Umwandlung in C^2Br^6, und zwar C^2Cl^4 am leichtesten. — Zur Bereitung einer Lösung von *Jodaluminium* in Schwefelkohlenstoff, wie sie zur Umwandlung der Chloride in Jodide nöthig ist, gibt G. G. ebenfalls eine Vorschrift[5]). Aluminiumblechstücke und Jod in den erforderlichen Verhältnissen werden mit der 3fachen Menge CS^2 resp. C^6H^6 in geschlossenen Flaschen 2 Tage lang bei Zimmertemperatur digerirt. Die Lösung ist selbst bei Anwendung von überschüssigem Al jodhaltig.

Beim Umdestilliren einer Quantität rohen Broms erhielt J. C. Hamilton[6]) als Rückstand eine bei 90,1° schmelzende Substanz, welche sich als *Kohlenstofftetrabromid* erwies.

Die alten Fragen, ob »die *Schwankungen des Kohlesäuregehalts der Luft* an einem Ort beträchtlich sind« und ob »die Kohlensäure in allen Schichten der Atmosphäre gleichmässig verbreitet oder sich in den unteren Schichten derselben concentrirt« haben A. Muntz und E. Aubin[7]) neuerdings zu entscheiden versucht. Sie constatirten durch zahlreiche Versuche, dass unter normalen Verhältnissen, z. B. auf freiem Lande, die Schwankungen des Kohlensäuregehaltes an demselben Ort nur sehr geringe sind (Maximum 0,3 Vol. pro 10000); dass diese Schwankungen bedingt werden durch Witterungs- und Vegetationsverhältnisse (ruhige Luft oder Wind, heiterer oder bewölkter Himmel, Regen etc.), und dass in dicht bevölkerten grossen Städten die Schwankungen oft sehr bedeutend sind, für Paris z. B. von 2,88 — 4,22 Vol. pro 10000. — Hinsichtlich der 2ten Fragen kommen Verff. zu dem Schluss, dass

1) Ann. Ch. **207**, 167; Berl. Ber. **14**, 1925.

2) Berl. Ber. **14**, 1250; 2210.

3) C.Bl. **12**, 642 aus Z. rusk. chim. obsc. **13**, 286; Berl. Ber. **14**, 1709.

4) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 13.

5) C.Bl. **12**, 642 nach Z. rusk. chim. obsc. **13**, 288.

6) C.Bl. **12**, 67; Ch. Soc. J. 1881, 48.

7) Compt. rend. **92**, 247; 1229; Compt. rend. **93**, 797.

der Kohlensäuregehalt der Luft in höheren Schichten ebenso gross sei als in tieferen unter normalen Verhältnissen, dass also die Kohlensäure gleichmässig in den Luftschichten verbreitet sei. — Hervé Mangon [1]) begleitet diese Abhandlungen mit einigen erläuternden Bemerkungen.

Untersuchungen der *Kohlensäure-Libellen* im *Rauchtopas* wurden von G. W. Hawes [2]) und A. W. Wright [3]) angestellt. Ersterer beschreibt zahlreiche Fundorte und Proben von denselben und theilt die Resultate seiner mikroskopischen und physikalischen Beobachtungen mit; letzterer bespricht die Resultate seiner chemischen Untersuchungen. Die Flüssigkeitseinschlüsse bestehen hauptsächlich aus *Wasser und flüssiger Kohlensäure*, neben einer kleinen Menge ($1^2/_3$ %) *Stickstoff*. H^2S, SO^2, NH^3, Fl, Cl (?) konnten nur in Spuren nachgewiesen werden. — A. A. Julien [4]) construirt ein kleines Wasserbad zur Beobachtung der Temperaturen, bei welcher die Kohlensäureeinschlüsse verschwinden und wieder erscheinen. Die Temperatur des Verschwindens fand er bei seinen Quarzproben etwas unter 30°, diejenige des Wiedererscheinens 0,2—0,3° niedriger. Da der kritische Punkt der reinen Kohlensäure bei 30,92° liegt, so ist auch hieraus zu schliessen, dass die eingeschlossene Kohlensäure durch andere Gase verunreinigt ist.

Ueber die Bildung und Zersetzung der Kohlensäure. J. B. Lawes [5]).

Dass viele Pflanzen auch bei künstlicher Beleuchtung *Kohlensäure* unter Sauerstoffabscheidung zu zerlegen vermögen und Stärke bilden, ist von A. Famintzin [6]) durch zahlreiche Versuche nachgewiesen worden.

Zur *Reinigung des Schwefelkohlenstoffs* schüttelt man denselben wiederholt mit einer verdünnten Kaliumpermanganatlösung, bis die Farbe des letztern nicht mehr verschwindet, wäscht mit Wasser aus und filtrirt, resp. trocknet und destillirt den Schwefelkohlenstoff ab. E. Allary [7]).

»Methode zur Untersuchung der *Diffusion der Schwefelkohlenstoffe im Erdboden*«. Beschreibung eines Apparates, der gestattet CS^2 mikrochemisch durch die Triäthylphosphinreaction in Dämpfen nachzuweisen, welche dem Erdboden entströmen, selbst wenn nur geringe Spuren desselben vorhanden sind. Fr. Koenig [8]).

1) Compt. rend. **93**, 800.
2) Sill. amer. J. [3] **21**, 203.
3) Sill. amer. J. [3] **21**, 209.
4) Berl. Ber. **14**, 2411.
5) Phil. Mag. [5] **11**, 206.
6) Mel. ph. ch. **11**, 227.
7) Bull. soc. chim. **35**, 491.
8) Gaz. ch. it. **11**, 57.

Quantitative Bestimmung des *Schwefelkohlenstoffs*. J. Macagno [1]).

Um *Schwefelkohlenstoff und Kohlensäure* im Leuchtgas nachzuweisen, leitet man dasselbe durch eine alkoholische Lösung von Kalihydrat. CO^2 bewirkt die Bildung einer öligen farblosen Lösung von K^2CO^3 unter der alkoholischen Flüssigkeit, welch' letztere sich färbt und bei Gegenwart von CS^2 Kaliumxanthogenat enthält. D. O'Connor Sloane [2]).

Nach den Berichten von Mouillefert [3]) hat sich die Anwendung von *Kaliumsulfocarbonat* in den von Phylloxera vastatrix befallenen Weinbergen während der letzten 7 Jahren sehr gut bewährt.

Vincent [4]) bespricht die verschiedenen Methoden zur fabrikmässigen Darstellung der *Alkalisulfocarbonate* und beschreibt das Verfahren der Bestimmung derselben durch Titration mit Jodlösung. Auch eine Tabelle, welche den Gehalt einer Lösung von reinem Kaliumsulfocarbonat für ein spec. Gew. von 1,007—1,580 angiebt, wird mitgetheilt.

Um *Chlor-*, *Cyan-*, *Ferrocyan- und Rhodanwasserstoffsäure* neben einander zu bestimmen, verfährt man nach W. Borchers [5]) in der Weise, dass man die Säuren genau durch Silberlösung ausfällt und den sorgfältig ausgewaschenen Niederschlag mit Salpetersäure (spez. Gewicht 1,37—1,40) kocht. Ungelöst bleibt alles Chlorsilber; in der Lösung befinden sich die der Rhodanwasserstoffsäure äquivalente Menge Schwefelsäure und die der Rhodan- und Cyanwasserstoffsäure äquivalente Menge Silbernitrat, welche in bekannter Weise bestimmt werden. Ferrocyanwasserstoff wird zuvor durch eine chlorfreie Eisenoxydlösung entfernt.

Die seither gebräuchliche Methode, leicht zersetztliche *Cyanide* (CyK etc.) neben schwer zersetzlichen Cyaniden (AgCy etc.) und Ferrocyaniden durch Ansäuren mit Weinsäure und Destillation oder Durchsaugen eines Luftstromes nachzuweisen, gibt nur dann sichere Resultate, wenn erstere in bestimmbaren Mengen vorhanden sind. Handelt es sich aber um den Nachweis sehr geringer Mengen z. B. von Blausäure und Cyankalium neben jenen schwer zersetzbaren Cyaniden, so ist die Methode nicht mehr zuverlässig, da letztere unter diesen Umständen so viel Blausäure abgeben, dass sie durch

1) Monit. scient. [3] **11**, 793; C.Bl. **12**, 156; Jahresber. f. r. Ch. 1880, 53.
2) C.Bl. **12**, 792.
3) Compt. rend. **92**, 218.
4) Ann. chim. phys. [5] **22**, 544.
5) Berl. Ber. **14**, 1587 nach Repert. d. anal. Chemie 1881, 130.

die bekannten, sehr scharfen Blausäurereagentien mit Sicherheit nachgewiesen werden kann. van der Burg[1]).

Thomas M. Drown und Porter W. Shimmer[2]) theilen die Resultate einer Vergleichung ihrer Methode zur Bestimmung des **Siliciums** *im Roheisen*[3]) mit andern Methoden mit und geben zugleich eine neue Methode der Bestimmung des *Titans* an. Die Aufschliessung des Eisens zu diesem Zwecke erfolgt durch Zersetzung im Chlorstrom. Eisen- und Manganchlorid condensiren sich im kälteren Theil des Apparates; Titan- und Siliciumchlorid, nebst den Chloriden der übrigen Nichtmetalle werden in Wasser aufgefangen und darin bestimmt.

Durch Verbrennen von Silicium im Sauerstoff-Chlorstrom erhielten L. Troost und P. Hautefeuille[4]) *Siliciumoxychlorid.*

Einige *Kohlenstoff und Wasserstoff* enthaltende *Siliciumverbindungen* werden von P. Schützenberger und A. Colson[5]) beschrieben. — Erhitzt man krystallisirtes Silicium in einem Strom von Kohlensäure bis zur beginnenden Weissgluth, so wird dieses Gas in grossen Mengen absorbirt; es entsteht ein grünlichweisses Pulver, welches nach dem Auskochen der SiO^2 mit Kalilauge und der Entfernung unzersetzten Siliciums durch Flusssäure ein grünliches Pulver von der Zusammensetzung $Si^2C^2O^2$ hinterlässt. Der Körper gibt beim Verbrennen in Sauerstoffgas nur einen kleinen Theil seines Kohlenstoffes als CO^2 ab; durch Bleiglätte und Bleichromat ist er indessen leicht verbrennlich. Man erhält die Verbindung auch, aber schwieriger, durch direkte Vereinigung von Silicium und Kohlenoxyd. — Aus dem seither als Stickstoffsilicium betrachteten, nach Wöhler dargestellten Körper lässt sich in ähnlicher Weise die Verbindung Si^2C^2N als ein bläulichgrünes Pulver isoliren. Dieser Körper bildet sich stets, wenn kryst. Silicium in Berührung mit Kohle in einer Atmosphäre von Stickstoff, oder in Cyangas zur Weissgluth erhitzt wird. Das den beiden beschriebenen Verbindungen gemeinsame 4-wertige Radical (S^2C^2) nennen Verff. »*Carbosilicium*«; die Sauerstoffverbindung entspricht der Kohlensäure, die Stickstoffverbindung dem Cyan. — Durch Glühen von kryst. Silicium in einer Porzellanröhre in reinem Stickstoff erhält man *Stickstoffsilicium*, Si^2N^3, als ein weisses Pulver. — Wird das Produkt der Reaction zwischen $SiCl^4$ und trocknem NH^3 (im Wasserstoffstrome) zur Rothgluth erhitzt, so entsteht das Chlorid

1) C.Bl. **12**, 466 aus Pharm. Centralh. **22**, 171.
2) C.Bl. **12**, 466.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 44.
4) Bull. soc. chim. **35**, 360.
5) Compt. rend. **92**, 1508.

$Si^6N^6Cl^2 = SiCl^2\langle{Si^2N^3 \atop Si^2N^3}$, welches beim Erhitzen in trockenem Ammoniakgas alles Chlor verliert und in die Verbindung Si^2N^3H übergeht: $5SiCl^4 + 24NH^3 = 18NH^4Cl + Si^5Cl^2N^6$ und $2(Si^5Cl^2N^6) + 7NH^3 = 4NH^4Cl + 5Si^2N^3H$.

Trennung der *Silicat- und Quarzkieselsäure* der Gesteine. F. Wunderlich [1]). Dampfförmige Salzsäure, concentrirte Schwefelsäure, Monokaliumsulfat, Phosphorsäure, Phosphorsalz und Borsäure sind hierzu nicht geeignet; Borsäure, in genügender Menge zugesetzt, vermag sogar von völlig reinem, zerriebenem Bergkrystall ca. 98 % in die lösliche SiO^2-Modification überzuführen.

Nach chemischen und mikroskopischen Untersuchungen von H. Schulze und A. Stelzner [2]) erleiden die Chamotte der Zinkdestillationsgefässe allmählich ein Unwandlung in *Zinkspinell und Tridymit.* Der Zinkspinell ist blau gefärbt.

Das *spez. Gewicht* des *Bergkrystalls* für Temperaturen von 0°—100° C. ist von H. C. Dibitts [3]) nach den Bestimmungen von Steinheil, Pfaff, Fizeau, Kopp und Regnault berechnet worden.

Analyse des *Feuersteins* von Vizzini. L. Ricciardi [4]).

Die Bildung von *Opal* und krystallisirtem *Kieselfluornatrium* bei jahrelangem Stehen von H^2SiFl^6 in einer Glasflasche beobachtete E. Bertrand [5]).

P. Hautefeuille und J. Margottet [6]) beschreiben einige künstlich dargestellte, krystallisirte *Lithiumsilicate,* SiO^4Li^4, SiO^3Li^2 und $Si^5O^{11}Li^2$, und theilen ihre Beobachtungen hinsichtlich der Krystallisation dieser Silikate, sowie des *Quarzes* und des *Tridymits* aus geschmolzenem lithiumoxydhaltigem Chlorlithium mit.

Nach Untersuchungen von Max Gröger [7]) beruht die *Entglasung* nicht auf einer molekularen Aenderung der Glasmasse, sondern auf einer *Entmischung* derselben, in der Weise, dass ein krystallisirtes Silicat sich ausscheidet, welches in der amorphen »Mutterlauge« eingebettet ist. Speziell bei den Kalknatrongläsern erfolgt ein Auskrystallisiren von *Wollastonit,* $CaSiO^3$. Verf. ist der Ansicht, dass die Gläser überhaupt keine individualisirten chemischen Verbindungen seien, sondern gleichsam Auflösungen von krystallisirten in amorphen Silicaten.

---

1) Berl. Ber. **14**, 2811.
2) Berl. Ber. **14**, 508; Dingl. pol. J. **242**, 53.
3) Pogg. Beibl. **5**, 81.
4) Gaz. ch. it. **11**, 319.
5) Groth's Z. **5**, 410.
6) Compt. rend. **93**, 686.
7) Dingl. pol. J. **242**, 297.

METALLE.

ALKALIMETALLE.

Allgemeines. E. Pfeiffer[1]) berichtet über das *Stassfurter Steinsalzlager,* seine Ausdehnung und Bildung.

Analyse der Mutterlauge der Saline Allendorf a. d. Werra. E. Reichardt[2]).

Hugo Müller[3]) will *Thonerdehydrat* und eventuell *Alkalien* aus natürlichen Silicaten dadurch gewinnen, dass Er dieselben mit Kalkstein, Magnesit oder Dolomit unter Zusatz von Alkalien, resp. deren Carbonaten oder Sulfaten (in letzterem Fall unter Kohlezusatz glüht) und dies entstandene Alkalialuminat durch CO^2 zersetzt.

Tanninlösung ist nach W. Bachmeyer[4]) ein empfindliches Reagens auf *kaustische Alkalien,* besonders auf Ammoniak.

Die *Löslichkeit* von Salzgemischen der *Alkali- und Erdalkalisalze* bei Temperaturen von 10—100° C. untersuchten H. Precht und B. Wittjen[5]). Untersucht wurden Gemische von KCl und NaCl; KCl u. $MgCl^2$; $BaCl^2$ u. NaCl; KCl, NaCl u. $MgCl^2$.

Zur *Bestimmung* von *Aetzalkalien* neben kohlensauren Alkalien und von *Aetzkalk* empfiehlt G. Lunge[6]) eine alkoholische Lösung von *Phenacetolin* als Indicator. Dieser Farbstoft bildet sich nach Angabe von P. Degener[7]) durch Erhitzen gleicher Mol. Phenol, Acetanhydrid und H^2SO^4 am Rückflusskühler und löst sich in Aetzalkalien mit blassgelber, in kohlens. Alkalien und Erdalkalien mit rother Farbe. Gleichzeitig entsteht noch ein minder empfindlich reagirender *grüner* Farbstoff.

Eine Methode der quant. *Bestimmung der Magnesia und Trennung ders. von Kalk, Eisenoxyd, den Alkalien* etc. mittelst Oxalsäure hat H. Hager[8]) angegeben. Sie beruht darauf, dass eine mit Glycerin und dann mit Ammoniumoxalat und auch noch mit freier Oxalsäure versetzte Magnesialösung bei gewöhnlicher Temperatur klar bleibt, in der Siedhitze aber alles Magnesiumoxalat

---

1) Arch. Pharm. [3] **19**, 112.
2) Arch. Pharm. [3] **18**, 187.
3) Berl. Ber. **14**, 552.
4) Z. anal. Ch. **20**, 234.
5) Berl. Ber. **14**, 1667.
6) Berl. Ber. **14**, 2603.
7) C.Bl. **12**, 411.
8) Berl. Ber. **14**, 1583; C.Bl. **12**, 468 aus Pharm. Centralh. **22**, 224.

niederfallen lässt. Das Glycerin wird zugesetzt, um ein Trübwerden der *kalten* Magnesiumoxalatlösung zu verhindern; es beeinträchtigt die Abscheidung des Oxalats aus der kochenden Lösung nicht im geringsten. Bezüglich der Einzelheiten und den Modificationen des Verfahrens in den verschiedenen Fällen muss auf die Abhandlung verwiesen werden.

Verschiedene Methoden der *Alkalinitratbestimmung* (von Bolley, Joulie-Rose und Schloesing beschrieben) wurden von A. Bertrand[1]) einer Kritik unterzogen. Er findet nur Schloesing's gasometrische Methode (Bestimmung als NO) empfehlenswerth und gibt hierzu eine Verbesserung an.

Filhol[2]) untersuchte die *Wirkung des Schwefels* auf *Schwefelalkalien* in sehr verdünnter Lösung. Er zeigte, dass eine wässrige Lösung von Natriumsulfid, welche als eine Lösung von NaSH + NaOH zu betrachten sei, beim Erwärmen mit Schwefel unter Luftabschluss *Polysulfide* bilde, *ohne* dass bemerkbare Mengen von *Thiosulfat* entstehen, während eine Lösung von Natriumsulfhydrat unter diesen Umständen kein Polysulfid bilde, und freies Aetznatron zur Bildung von Thiosulfat Anlass gebe. Es scheint also, als ob bei Gegenwart von Schwefel trotz der Verdünnung das Gemisch NaOH + NaSH sich wieder rückwärts zu Na^2S u. H^2O umsetze. Natürliche Schwefelwasser verhalten sich wie Natriumsulfidlösung.

Durch Einwirkung von Phosphorsesquisulfid, P^4S^3, auf wässrige Lösungen von Alkalihydraten resp. = Sulfhydraten erhielt G. Lemoine[3]) eine Reihe von Salzen, welche er »Sulfoxyphosphite« nennt, und welche sich den Sulfoxyarseniaten von Moëz und Bouquet und Sulfoxyphosphaten von Würtz anreihen. Nach Ansicht des Verf. enthalten »einige der Salze Schwefelwasserstoff an Stelle des Krystallwassers oder selbst des Constitutionswassers der Phosphite«. (Anm. Aus der Abhandlung ist nicht ersichtlich, in welcher Weise G. L. speziell diese Bestimmungen ausgeführt hat. Er bestimmte einfach »den Wasserstoff durch Verbrennung mit CuO, wie bei org. Analysen«. Die im Folgenden in Parenthese beigesetzten Formeln sollen, soweit sich aus den angegebenen Reactionen der Salze schliessen lässt, die wahrscheinlichste Constitution der betreffenden Verbindungen ausdrücken. Ref.) Beschrieben werden: Natriumsalze: $P^2OS^2 . 2\,Na^2O \cdot 6\,H^2O (= HPO{<}^{SNa}_{ONa} + 2\frac{1}{2}H^2O)$ und:

1) Monit. scient. [3] **11**, 492.
2) Compt. rend. **93**, 590.
3) Compt. rend. **93**, 489.

$P^2OS^2 \cdot 2Na^2O \cdot 2H^2S \cdot 4H^2O (= HPO(SNa)^2 + 2^1/_2 H^2O)$; Ammonsalze: $P^2OS^2 \cdot 2(NH^4)^2O \cdot 3H^2S (= ? HPO(SNH^4)^2 + H^2S$ oder $= HPS(SNH^4)^2 + H^2O)$; dasselbe geht, in feuchtem Zustand bei 100° im H^2S-Strom getrocknet, in: $P^2OS^2 \cdot 2(NH^4)^2O \cdot H^2S \cdot H^2O (= HPO(SNH^4)^2 + {}^1/_2 H^2O)$ über. Aus der Mutterlauge des ersteren Ammonsalzes erhält man die Verbindung:

$$P^2OS^2 \cdot 2(NH^4)^2O \cdot 2H^2O (= HPO\langle{}^{SNH^4}_{ONH^4} + {}^1/_2 H^2O).$$

Die Sulfoxyphosphite *(Thiophosphite*, Ref.) fällen die meisten Metallsalze. Die Bleisalze sind gelb bis roth und zersetzen sich rasch unter Ausscheidung von Schwefelblei. Aus den festen Salzen entbindet HCl Schwefelwasserstoff. Durch trocknes Erhitzen auf 200 bis 240° verlieren die Salze einen Theil ihres Schwefels als H^2S; beim Erhitzen mit Wasser zerfallen sie ganz in Schwefelwasserstoff und Phosphite.

Als empfindliches *Reagens auf* **Kalium** empfiehlt L. de Koninck [1]) eine Lösung von Natriumcobaltnitrit. Die Reaktion ist im wesentlichen weiter nichts als eine Umkehrung der bekannten Reaction mit KNO^2 auf Cobalt. — Ch. O. Curtmann [2]) beschreibt ganz dieselbe Reaction.

Um den *Kaligehalt der Weine* massanalytisch zu bestimmen, fällt man das Kali durch Zusatz einer Lösung von saurem weinsaurem Natron und Alkohol als Weinstein und titrirt denselben mit Normalalkalilösung. R. Kayser [3]).

Zur Bestimmung des *Kalis und Natrons* in der *Potasche* empfiehlt Hager [4]) den Umstand zu benutzen, dass sich 1 Th. Natriumpikrat in 80 Th., 1 Th. Kaliumpikrat dagegen in 2500 Th. Alkohol von 98 % löst.

Für die Bestimmung des Kaliums im *Kaliumsulfat* gibt West [5]) genaue Vorschriften.

Zuckschwerdt und West [6]) kritisiren die Tatlock'sche Methode der *Kaliumbestimmung* mit Platinchlorid.

Die bereits von Schloesing [7]) beschriebene Methode der *Kaliumbestimmung* mittelst *Ueberchlorsäure* wurde von A. Bertrand [8]) beschrieben. Verf. gibt einige Modifikation hinsichtlich der Aus-

---

1) Z. anal. Ch. **20**, 390; Berl. Ber. **14**, 2121.
2) Berl. Ber. **14**, 1951.
3) Berl. Ber. **14**, 2709.
4) Berl. Ber. **14**, 1583 aus Pharm. Centralh. 1881, 225; C.Bl. **12**, 468; hier sind genauere Vorschriften gegeben.
5) Z. anal. Ch. **20**, 357.
6) Z. anal. Ch. **20**, 185.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 50.
8) Monit. scient. [3] **11**, 961.

führung des Verfahrens an. Die Vorzüge der Methode bestehen darin, dass das Kalium selbst bei Gegenwart von Chloriden, Sulfaten, Nitraten und Phosphaten des Magnesiums, Kalkes, Baryts und Natriums bestimmt werden kann, so dass dieselbe für die meisten und namentlich agriculturchemische Zwecke zu empfehlen sein dürfte. Die Ueberchlorsäure bereitet sich Verf. aus Bariumperchlorat durch Zersetzung mit verd. H^2SO^4.

Zur *Bestimmung des Kaliums* in Salzen und künstlichen Düngern gibt A. Rousselot [1]) genaue Vorschriften. Verf. weicht von der gebräuchlichen Methode insofern ab, als er zur Fällung der H^2SO^4 etc. Barytwasser benutzt, dessen Ueberschuss durch Fällen mit CO^2 leicht entfernt werden kann. Das Kalium wird als K^2PtCl^6 gefällt und nach der Reduction mit einer siedenden Lösung von CHO^2Na das Platin gewogen. In ähnlicher Weise verfährt A. Bertrand [2]) bei der Bestimmung des Kaliums resp. Natriums im Sulfat; Er bestimmt indessen das nach der Sättigung mit CO^2 vorhandene K^2CO^3 resp. Na^2CO^3 titrimetrisch durch Normalschwefelsäure.

Den Jodkaliumgehalt des käuflichen *Jodkaliums* bestimmt O. Kaspar [3]) durch Tritation mit frisch bereiteter Sublimatlösung. Das Verfahren ist der Liebig'schen Methode der Cyankaliumbestimmung sehr ähnlich und gründet sich auf folgende Reaction: $4KJ + HgCl^2 = 2KCl + (HgJ^2 \cdot 2KJ)$. Das gebildete Kaliumquecksilberjodid wird durch überschüssigen Sublimat wieder zersetzt. $(HgJ^2 \cdot 2KJ) + HgCl^2 = 2KCl + 2HgJ^2$. Man titrirt bis zu bleibender röthlichgelber Färbung. Fremde Salze, wie K^2CO^3, KBr und KCl wirken nicht störend.

Die *Hydration des Kaliumoxyds* wurde von N. Beketoff [4]) in thermischer Beziehung untersucht. Das reine Oxyd erhielt N. B. durch Erhitzen von Kaliumsuperoxyd mit metallischem Kalium, welch' letzteres mit met. Silber gemischt, resp. zum Theil legirt war. Es scheint dabei zunächst eine selbst in der Hitze ziemlich beständige Verbindung AgKO zu entstehen. Die Hydrationswärme beträgt für 1 Mol. + 57400 cal., während aus Berthelot's Ziffer für die Hydratation der Monohydrate (+ 24920) sich für $K^2O + H^2O = 2KOH$: + 42,480 cal. ergiebt. Bemerkenswerth ist noch, dass Kaliumoxyd noch leichter als Na^2O durch Wasserstoff reducirt wird, was in der geringen Wärmetönung bei diesem Prozesse (+ 719 cal.) seine Erklärung findet.

---

1) Bull. soc. chim. 36, 200.
2) Monit. scient. [3] 11, 491.
3) Arch. Pharm. [3] 19, 298; C.Bl. 12, 570.
4) C.Bl. [3] 12, 643 aus Z. rusk. chim. obsc. 13, 394.

H. Grüneberg[1]). *Darstellung von Kaliumsulfat* aus Stassfurter Kalirohsalzen. Geschichtliche und kritische Notizen.

Die Bestimmung des *Kaliumsulfats* im *Kainit* führt Precht[2]) in der Weise aus, dass er den Chlorgehalt desselben titrirt, unter der Voraussetzung, dass der Kainit, $K^2SO^4 \cdot MgSO^4 \cdot MgCl^2 + 6H^2O$, als Verunreinigung nur Steinsalz enthält. Sein Chlorgehalt ist 14,28 %. Jede Zunahme des Gehaltes an Chlor um 1 % entspricht einer Abnahme von 0,76 % K^2SO^4.

G. Borsche und J. Brimjes[3]) nahmen ein Patent (D.R.P. 12875 vom 17. Apr. 1880) auf die Verarbeitung des *Kainits* durch continuirliche Auslaugung.

Wird eine wässrige, mit Magnesia oder Magnesiacarbonat versetzte Chlorkaliumlösung mit Kohlensäure behandelt, so entsteht ein krystalliner Niederschlag von *Kaliummagnesiumcarbonat:*

$$3MgCO^3 + 2KCl + H^2O + CO^2 = 2(KHCO^3 \cdot MgCO^3) + MgCl^2.$$

Das Doppelsalz wird beim Erhitzen (trocken oder in wässriger Lösung) unter Abscheidung von $MgCO^3$ zersetzt. Die Methode ist zur *Fabrikation von* K^2CO^3 wohl geeignet, da man sowohl $MgCO^3$ als auch $MgCl^2$ und überschüssiges KCl, beide letzteren als Carnallit aus den Mutterlaugen, wiedergewinnen kann. R. Engel[4]).

W. Ramsay[5]) fand für das *Atomvolum des* **Natriums** bei seinem Siedepunkt den Werth 31,0.

Im käuflichen *Aetznatron*, welches aus Sodarothlauge fabricirt worden war, konnte E. Donath[6]) *Arsen und Vanadin* nachweisen.

Der in den Lagern von Atacama und Tarapaca sich findende *gelbe Natronsalpeter* enthält nach Domeyko[7]) 0,90 % Natriumchromat, sowie 0,12 % Chlorlithium.

Einen rotirenden Apparat zur Fabrikation von *Ammoniaksoda* hat A. R. Pechiney[8]) sich patentiren lassen; ebenso einen Calcinir- und einen Filtrirapparat für Natriumbicarbinat.

Die Aktiengesellschaft Croix[9]) stellt *Soda* mit Hülfe von *Trimethylamin* dar. Die Umwandlung des Natriumsulfats in Bicarbonat erfolgt durch Behandlung mit 1½—2 Aequiv. Trimethylamin und Einleiten von CO^2 bis zur Sättigung.

---

1) Berl. Ber. **14**, 1179.
2) Berl. Ber. **14**, 693; Dingl. pol. J. **240**, 314.
3) Berl. Ber. **14**, 551.
4) Compt. rend. **92**, 725.
5) Ch. Soc. J. 1881, 49.
6) Dingl. pol. J. **240**, 318.
7) Dingl. pol. J. **242**, 453.
8) Berl. Ber. **14**, 1297; 1422. Engl. P. 2098, 2099 u. 2100 v. 24. Mai 1880.
9) Berl. Ber. **14**, 696; D. R.P. 13397 vom 10. Juli 1880.

Unter den Produkten der Sodafabrikation fand C. Rammelsberg[1]) ein in farblosen Oktaëdern krystallisirendes, vanadinhaltiges *Natriumfluophosphat*, $NaFl + 2Na^3PO^4 + 18H^2O$. Die rohe, roth und gelb gefärbte Verbindung enthielt noch etwas Schwefeleisennatrium und viel Kieselsäure. — Künstlichen *Gay-Lussit*, $Na^2CO^3 + CaCO^3 + 5H^2O$, fand C. R. ebenfalls in Krystallen auf, welche sich aus geklärten Sodalaugen abgeschieden hatten.

E. J. Bevan und C. F. Cross[2]) besprachen die schon so oft behandelte Frage der *Umwandlung des Natriumsulfats in Aetznatron* durch Kalk. Sie bestätigen im Allgemeinen die früheren Erfahrungen anderer Autoren und heben hervor, dass die praktische Anwendung der Zersetzung ganz aussichtslos erscheine. Die höchste Ausbeute, welche Sie dadurch erzielen konnten, dass die Löslichkeit des Gypses durch Alkoholzusatz vermindert wurde, betrug 55 % der Theorie. —

Ein krystallisirtes *Natriumcalciumsulfat*, $CaNa^2S^2O^8$, erhielt C. W. Folkard[3]) beim Verdampfen einer durch Umsetzung von $Ca(C^2H^3C^2)$ und Na^2SO^4 erhaltenen Lösung von Natriumacetat in glimmerähnlichen Blättchen. In concentrirten Lösungen von Natriumacetat ist die Verbindung unlöslich; durch Wasser wird sie zersetzt. — In ähnlicher Weise erhielt G. H. Ogston[4]) das *Kaliumcalciumsulfat*, $2K^2CaS^2O^8 + H^2O$, beim Verdampfen einer Weinsäurelösung.

Zur Darstellung von *trocknem Wasserglas* fällt C. A. Pfropffe[5]) eine wässrige Lösung desselben mittelst Alkohol. — F. G. Sponnagel[6]) benutzt zu demselben Zweck Aether.

Neue Analysen des *Jadeïts* und einiger *natronhaltiger Gesteine*. A. Damour[7]). Bemerkungen hierzu von Boussingault[8]) und Daubrée[9]).

Künstlicher Gay-Lussit. A. Favre und Ch. Soret[10]).

Melsens[11]) theilt mit, dass **Ammonium***bicarbonat*, obwohl es an gewöhnlicher Luft kaum flüchtig und fast geruchlos ist, beim Befeuchten mit etwas Wasser unter starker NH^3-Entwicklung leicht dissociirt.

---

1) Berl. Ber. **14**, 509.
2) Dingl. pol. J. **242**, 137.
3) Dingl. pol. J. **240**, 316.
4) Dingl. pol. J. **240**, 316.
5) Berl. Ber. **14**, 697; D. R.P. 12732 vom 24. Juni 1880.
6) Berl. Ber. **14**, 1423; D. R.P. 14182 vom 10. Aug. 1880.
7) Ann. chim. phys. [5] **24**, 136.
8) Compt. rend. **92**, 1312.
9) Compt. rend. **92**, 1318.
10) Arch. sc. ph. nat. [3] **5**, 513.
11) Bull. Acad. Belg. [3] **2**, 7.

Verfahren und Apparate zur Darstellung von *schwefelsaurem Ammoniak* aus dem Stickstoff der Bruch- oder Grünlandmoore. H. Grouwen [1]).

ALKALI-ERDMETALLE.

Joannis [2]) untersuchte die *Cyanide des Natriums*, **Bariums, Strontiums, Calciums** *und Zinks* thermochemisch und gibt einige Notizen über die Darstellung und Eigenschaften dieser Salze.

Eine Reihe von Neuerungen in der Fabrikation von *Cyaniden der Alkalien und Erdalkalien* mittelst Anwendung von Stickstoffgas in geschlossenen Apparaten sind V. Adler [3]) patentirt worden.

Aetzkalk, Aetzbaryt und Strontian verbrennen im Kohlensäurestrom unter Erglühen zu basischen Carbonaten, nachdem man sie bis zu einer bestimmten Temperatur erhitzt hat. Das Verbrennungsprodukt des Kalkes ist $CaCO^3 \cdot CaO$; es geht nach tagelanger Einwirkung von CO^2 in $3CaCO^3 \cdot CaO$ über. War der Aetzkalk zu stark calcinirt, so erfolgt die Verbindung mit CO^2 viel langsamer; es entsteht $2CaCO^3 \cdot 3CaO$. In keinem Falle konnte die Bildung der neutralen Carbonate beobachtet werden. — *Bariumsuperoxyd* im CO^2-Strom zur Rothgluth erhitzt, zersetzt sich unter bedeutender Wärmeentbindung und Freiwerden von Sauerstoff. F. M. Raoult [4]). — In einer weiteren Abhandlung [5]) beschreibt F. M. R. die Eigenschaften des zweibasischen Kalkcarbonats, $CaCO^3 \cdot CaO$, welche dasselbe als eine chemische Verbindung characterisiren. An feuchter Luft und in trocknem Wasserdampf hydratisirt es sich nicht; in feinpulvrigen Zustand mit etwas Wasser befeuchtet, liefert es eine cementartig selbst unter Wasser erhärtende Masse, welche das Hydrat $CaCO^3 \cdot CaO \cdot H^2O$ darstellt. — Thermochemische Daten vergl. in der Abhandlung.

P. Schweitzer [6]) bespricht das Verhalten der analytisch wichtigen **Baryt- und Strontiumsalze** ($BaSO^4$, $BaCrO^4$, $BaSiFl^6$, BaC^2O^4, $BaCO^3$, $SrSO^4$) bezüglich ihrer Löslichkeit in reinem und angesäuertem Wasser, sowie hinsichtlich ihres spez. Gewichts.

Dass *Barium- und Strontiumnitrat* zusammen krystallisiren, also isomorph sind, wurde von R. A. Berry [7]) beobachtet.

1) Berl. Ber. **14**, 1588; D.R.P. 13718 vom 1. Juli 1880.
2) Compt. rend. **92**, 1338; 1417.
3) Berl. Ber. **14**, 1126; D.R.P. 12351 vom 11. März 1880.
4) Compt. rend. **92**, 189; 1110.
5) Compt. rend. **92**, 1457.
6) Z. anal. Ch. **20**, 111.
7) C.Bl. **12**, 786.

Ueber **Bariumaluminate** und *basische Haloïdsalze des Bariums* bringt E. Beckmann [1]) eine vorläufige Notiz. Durch Auflösen von frischgefällter Thonerde in Barytwasser erhält man die krystallisirte Verbindung $Al^2O^3 \cdot 2BaO + 5H^2O$. Aus derselben lassen sich noch mehrere andere Aluminate von verschiedenem Wasser- und Barytgehalt darstellen, und es wird deren Verhalten beim Erhitzen, sowie gegen CO^2 besprochen. — Durch Vermischen einer $AlCl^3$-Lösung mit Barytwasser bis zur völligen Lösung des $Al(OH)^3$ und Eindampfen erhält man die krystalline Verbindung $Al^2O^3 \cdot BaO \cdot 3BaCl^2 + 6H^2O$. Dampft man nicht zu weit ein, oder versetzt man eine verdünnte Lösung von $Al^2O^3 \cdot 2BaO + 5H^2O$ mit $BaCl^2$ so erhält man krystallisirte, warzenähnliche Gebilde, deren Zusammensetzung $Al^2O^3 \cdot BaO \cdot BaCl^2 + 11H^2O$ ist. Sättigt man eine kalte, concentrirte Lösung des Bariumaluminats mit $BaCl^2$, so erhält man wieder die Verbindung $Al^2O^3 \cdot BaO \cdot 3BaCl^2 + 6H^2O$. In derselben Weise, wie das Chlorid, werden auch $Al^2O^3 \cdot BaO \cdot BaBr^2 + 11H^2O$ und $Al^2O^3 \cdot BaO \cdot BaJ^2 + 11\,H^2O$ dargestellt. Beim Stehen der wässrigen Lösungen, sowie durch Einwirkung von CO^2 werden alle diese Verbindungen zersetzt. — Durch Lösen von Chlorbarium (Brombarium oder Jodbarium) und Barythydrat in wenig heissem Wasser erhielt E. B. ferner basische Haloïdsalze, deren Zusammensetzung auf wechselnde Gemische der reinen Verbindung mit $Ba(OH)^2$ resp. $BaCl^2$ hindeutete. Von der Beimengung des Hydrates resp. Chlorids abgesehen, ergiebt sich als einfachster Ausdruck für das *Bariumoxychlorid* die Formel: $Ba\langle^{OH}_{Cl} + 2H^2O$; für das *Bromid* bestimmte Verf. die Formel $BaOHBr + 2H^2O$, für das *Jodid:* $BaOJH + 4H^2O$.

Die *Löslichkeit des Bariumsulfats in conc. Schwefelsäure* (91 % H^2SO^4) ist verschieden, je nachdem das Sulfat durch die Säure aus $BaCl^2$ oder $Ba(NO^3)^2$ gefällt wird; im ersteren Falle ist der Coëfficient 1:3153, im letzteren 1:1519. — *Strontiumsulfat* ist im Verhältniss von 1:1256 in Säure von obiger Concentration löslich. E. Varenne und Pauleau [2]).

Ueber das Verhalten von *Barium- und Calciumsulfat* in der Jablotschkoff'schen Kerze berichtet F. Jeremin [3]). Beim Brennen der Kerze verflüchtigt sich das Bariumsulfat, wobei dasselbe wahrscheinlich zuerst reducirt und dann wieder oxydirt wird. Calciumsulfat wird zu Sulfid reducirt und bildet den Brennansatz, welcher

1) Berl. Ber. **14**, 2151.
2) Compt. rend. **93**, 1016.
3) Berl. Ber. **14**, 1704; C.Bl. **12**, 244; aus Z. rusk. chim. obsc. **13**, 244.

den Strom so schlecht leitet. Gleichzeitig entwickeln sich beim Brennen der Kerze stark riechende Gase, unter welchen Ozon, salpetrige und Salpetersäure nachgewiesen werden konnten.

Das bereits von Pisani [1]) beobachtete Auftreten von *Bariumsilicat* in Barytwasserflaschen wurde von Le Chatelier [2]) bestätigt. Nach seinen Analysen besitzen die rhombischen Krystalle die Formel $BaSiO^3 + 7H^2O$; sie sind luftbeständig, zerfallen aber beim Kochen mit Wasser, indem sie Baryt verlieren. In der zweiten Notiz theilt L. C. mit, dass der Unterschied zwischen seiner und Pisani's Formel $Ba^3Si^2O^7 + 2H^2O$ auf einem Schreibfehler beruhe (bezüglich welcher der Formeln ist nicht gesagt, Ref.)

Die Dissociationstensionen der verschiedenen *Hydrate des Chlorcalciums* wurden von H. Lescoeur [3]) untersucht. Er zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass ausser den bereits bekannten, auch die Hydrate $CaCl^2 + 4H^2O$, $CaCl^2 + 2H^2O$ und wahrscheinlich auch $CaCl^2 + H^2O$ existiren.

Durch Kochen von Kalk mit Chlorcalciumlösung erhielt André [4]) krystallisirtes *Calciumoxychlorid*, $CaCl^2 \cdot 3CaO + 16H^2O$. Die Verbindung verliert im Vacuum Wasser, bis ihre Zusammensetzung $CaCl^2 \cdot 3CaO + 3H^2O$ entspricht. In derselben Weise stellte A. [5]) die *Oxychloride des Bariums und Strontiums* dar und untersuchte dieselben thermochemisch.

Beiträge zur Bildung und Constitution des *Chlorkalkes*. G. Lunge und H. Schäppi [6]).

Zur Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs im *Braunstein und Chlorkalk* schlägt A. Wagner [7]) Schmelzen mit Chromoxyd und kohlensauren Natron und Bestimmung der entstandenen Chromsäure vor.

Die von Persoz und Anderen beobachteten zerstörenden Wirkungen des *Chlorkalkrückstandes* rühren nicht von einer unlöslichen Verbindung, welche vielleicht jene Wirkungen äusserte, sondern jedenfalls von einem unvollständigen Auswaschen des löslichen Chlorkalkes her. Der Rückstand eines vollständig ausgewaschenen Chlorkalkes besteht nur aus $CaCO^3$. G. Lunge und F. Hodges [8]).

Eine den Gebrüdern v. Sckenk [9]) patentirte plastische Masse,

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 53.
2) Compt. rend. **92**, 931; 972.
3) Bull. soc. chim. **36**, 2; Compt. rend. **92**, 1158.
4) Compt. rend. **92**, 1452.
5) Compt. rend. **93**, 58.
6) Berl. Ber. **14**, 361; 2680; nach Chem. Industr. 1881, 289 und Chem. News **43**, 1; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1880, 63.
7) Z. anal. Ch. **20**, 493.
8) Berl. Ber. **14**, 283.
9) Berl. Ber. **14**, 383; Engl. P. 650 vom 14. Febr. 1880.

»*Tripolith*« benannt, besteht aus *Gyps, Kohle und Eisenhammerschlag*. Th. Petersen [1]) untersuchte denselben, sowohl hinsichtlich seiner Zusammensetzung als auch seiner Verwendbarkeit zu architektonischen und chirurgischen Zwecken.

Krystallform des **Magnesiums**. A. Des Cloiseaux [2])

Ueber das *Spectrum des Magnesiums*. G. D. Liveing und J. Dewar [3]). Fortsetzung der letzten Abhandlung [4]).

Auf eine längere Abhandlung von T. Schlösing [5]): »Die Industrie der *Magnesia*«, in welcher die Darstellung und Benutzung der Magnesia zur Gewinnung des Ammoniaks aus Abfallwässern von technischen Gesichtspunkten aus besprochen wird, sei hiermit verwiesen.

Durch Einwirkung von chloridhaltigen Abfalllaugen ($MnCl^2$-, $FeCl^2$-, NH^4Cl-Lauge) auf calcinirten Dolomit und Zersetzung der so erhaltenen Chlormagnesiumlauge durch Dolomitpulver will J. B. Marie Prosper Closson [6]) *Magnesia* darstellen. Ebenso soll Magnesia durch Fällen von Salinenmutterlaugen und Meerwasser mit Dolomitpulver dargestellt werden. — Ein ähnliches Patent wurde Th. Twynam [7]) ertheilt.

Verhalten der Magnesia bei der Schlackenbildung A. Ledebur [8]). Beiträge zur Aufklärung der Rolle, welche die Magnesia in Eisenhohofenschlacken spielt.

Die Anwendung von *Magnesiumhydrat* zum Reinigen und Klären von Abfallwässern empfiehlt A. Tschirikow [9]).

Ueber die *Carbonate des Magnesiums* berichtet H. Beckurts [10]). Die Abhandlung ist mehr von technischem Interesse; wir entnehmen daraus nur folgendes. Das aus kohlensaurer Lösung nach dem Pattinson'schen Verfahren dargestellte, krystallisirte, neutrale Carbonat besitzt die Formel $MgCO^3 + 3H^2O$. Löslichkeit in H^2O von 19° C. 1:658; in mit CO^2 gesättigtem H^2O bei 1 Atm. Druck 1:72, bei 4 Atm. 1:21,1. Die Existenz eines 4- und 5-fach gewässerten Carbonats, welche von Fritsche [11]) und Marignac [12]) beschrieben wurden, konnte Verf. nicht bestätigen. Die Auflösung des neutralen

1) Berl. Ber. **14**, 2361.
2) Groth's Z. **5**, 416; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1880, 64.
3) R. Soc. Proc. **32**, 189.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 64.
5) Compt. rend. **93**, 156; 215; 276.
6) Berl. Ber. **14**, 124; D. R.P. 12456 vom 23. Okt. 1879.
7) Berl. Ber. **14**, 697; Engl. P. 1019 vom 9. März 1880.
8) C.Bl. **12**, 777.
9) Pharm. Z. Russl. **20**, 389.
10) Arch. Pharm. [3] **18**, 429; [3] **19**, 13.
11) Pogg. Ann. **37**, 304.
12) J. pr. Ch. **69**, 61.

Carbonats in kohlensäurehaltigem Wasser ist als eine Lösung von $Mg(HCO^3)^2$ zu betrachten, da sie den eigenthümlichen Geschmack löslicher Magnesiumsalze besitzt; die Lösung von $MgCO^3 + 3H^2O$ in reinem Wasser ist völlig geschmacklos. Durch Mischen von 50° warmen Lösungen äquivalenter Mengen $MgSO^4$ und Na^2CO^3 erhält man ebenfalls das Carbonat $MgCO^3 + 3H^2O$. Andere definirte Verbindungen wurden nicht erhalten. — Wird eine Lösung von saurem Magnesiumcarbonat sofort zum Kochen erhitzt, so fällt ein basisches Carbonat von der Formel $5MgCO^3 \cdot 2Mg(OH)^2 + 7H^2O$ nieder. Diese Zusammensetzung besitzen auch die meisten neueren Handelspräparate. Wird dagegen die saure Carbonatlösung langsam auf 70° erwärmt, so scheidet sich nur neutrales Carbonat, $MgCO^3 + 3H^2O$, ab. — Die *Magnesia usta* besitzt je nach ihrer Darstellung aus leichter oder schwerer Magnesia alba, oder neutralem Carbonat das spez. Gewicht von 2,74, resp. 3,057, resp. 3,69.

Die *Löslichkeit des Magnesiumcarbonats* in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser bei verschiedenen Temperaturen und unter verschiedenem Druck untersuchten P. Engel und J. Ville [1]). Bei 19° werden unter einem Druck von 1 Atm. 25,79 gr, von 9 Atm. 56,59 gr $MgCO^3$ pro Liter gelöst. Andrerseits löst kohlensaures Wasser bei 13,4° unter gewöhnlichem Druck 28,45 gr, bei 70° 8,1 gr, bei 90° 2,4 gr und bei 100° 0,0 gr $MgCO^3$ pro Liter. (Vgl. auch Beckurts.)

H. Precht und B. Wittjen [2]) fanden, dass frisch dem Lager entnommener, *derber Kieserit*, ganz so wie der krystallisirte, nach der Formel $MgSO^4 + H^2O$ zusammengesetzt sei. Frühere Autoren fanden den Wassergehalt stets grösser und schwankend. — Die Bildung des Kieserit führen Verff. auf die wasserentziehende Wirkung des Chlormagnesiums zurück. Dampft man nämlich eine Lösung von Bittersalz mit Chlormagnesium bei niederer Temp. auf dem Wasserbad ein, so krystallisirt Kieserit, $MgSO^4 + H^2O$, aus. Ueber ein krystallinisches Kieseritvorkommen berichten Verff. ebenfalls.

Ein neues *Kaliummagnesiumsulfat*, $K^2SO^4 \cdot 2MgSO^4$, erhielt A. Frank [3]) beim Umkrystallisiren von Schönit.

Krugit, ein neues, dem Polyhalit sehr ähnliches Mineral, wurde von H. Precht [4]) analysirt und beschrieben. Zusammensetzung: $(K^2SO^4, MgSO^4, 4CaSO^4) + 2H^2O$.

Künstlicher *Peridot*. St. Meunier [5]).

1) Compt. rend. **93**, 340.
2) Berl. Ber. **14**, 2131.
3) Dingl. pol. J. **240**, 313.
4) Berl. Ber. **14**, 2138.
5) Compt. rend. **93**, 737.

ERDMETALLE.

Revision des *Atomgewichts des* **Aluminiums.** J. W. Mallet[1]).

Aluminiumjodid, s. Kohlenstoffbromide und Jodide, pag. 43.

Rhodanaluminium findet seit einiger Zeit Anwendung in der Kattundruckerei, namentlich zum Färben mit Alizarin. Es hat vor der sauren essigsauren Thonerdebeize den Vorzug, die Eisentheile etc. der Druckwalzen nicht anzugreifen und gibt ausserdem ein reineres und intensiveres Roth. F. Storck und E. Lauber[2]).

Zur Prüfung auf Thonerde. Beckmann[3]).

A. Carnot[4]) gab eine Methode zur Trennung und Bestimmung von *Thonerde und Eisenoxyd* an, welche sich auf die Fällbarkeit des Eisens durch Schwefelammonium bei Gegenwart von weinsaurem Ammonium, sowie auf die Unlöslichkeit des Aluminiumphosphats in schwach saurer, siedender Weinsäurelösung gründet. Ist auch *Chrom* zugegen, so wird dasselbe zuerst in Chromsäure übergeführt und letztere nach der Bestimmung des Eisens und Aluminiums durch Bleiacetat gefällt. Belege sind nur für die Trennung von Fe^2O^3 und Al^2O^3 gegeben.

Auf der Sohle eines Querschlages der Zeche Courl in Westfalen, welche fast 1 Jahr unter Wasser gestanden hatte, fand sich ein weisser, käseartiger Schlamm, welcher sich nach Analysen von F. Muck[5]) als ein Gemenge von *Aluminit* ($Al^2O^3 \cdot SO^3 \cdot 9H^2O$), *Allophan* ($Al^2O^3 \cdot SiO^2 \cdot 6H^2O$) und *Hydrargyllit* ($Al^2O^3 \cdot 3H^2O$) auswies. Verf. gibt ferner die vermuthliche Bildungsweise des erwähnten Schlammes an (Einwirkung vitriolischer Wässer auf die umgebenden Gesteine.).

S. U. Pickering[6]) untersuchte *viele Aluminiumsulfate,* deren Existenz angegeben wird, konnte aber für die meisten die Existenz nicht bestätigen.

Ueber die *Krystallisation der Alaune.* C. Friedel[7]).

Phosphorsaure Thonerde ist bei Anwesenheit eines Ueberschusses von Phosphorsäure oder phosphorsauren Alkalien leicht und vollkommen in Ammoniak löslich. L. L. de Koninck und Thiriart[8]).

1) Amer. Ch. J. **3**, 1; 77; Jahresber. f. r. Ch. 1880, 67.
2) Dingl. pol. J. **241**, 464.
3) Z. anal. Ch. **20**, 410; Jahresber. f. r. Ch. 1880, 68.
4) Monit scient. [3] **11**, 791; Compt. rend. **93**, 154.
5) C.Bl. **12**, 199.
6) C.Bl. **12**, 529.
7) Compt. rend. **92**, 1166.
8) Z. anal. Ch. **20**, 90.

Dieulafait [1]) veröffentlichte eine längere Abhandlung über »die *Bauxite*, ihr Alter und ihr Ursprung«, an deren Schlusse Er hervorhebt, dass alle Gesteine der Primordialperiode *Titan- und Vanadiumverbindungen* enthalten, und dass diese beiden Elemente demgemäss sich auch in den Verwitterungsprodukten dieser Gesteine (als ein solches betrachtet Verf. z. B. den Bauxit) finden.

Spodumen von Nord-Carolina. E. S. Dana [2]).

C. Hoffmann [3]). Mineralanalysen. (Cyanit, Lazulith, Kaolin Alumogen von amerik. Fundorten.)

Analysen schottischer Mineralien. (Epidot, Serpentin, Anthophyllit, Talkchlorit, Talk, Cyanit, Margarodit, Chloritoïd, Ilmenit.) F. Heddle [4]).

Bhreckit und Xantholith, zwei neue schottische Mineralien. Analysen von F. Heddle [5]).

Abriachanit, ultramarinähnlich. Analysen von F. Heddle [6]).

Philadelphit und Siderophyllit, zwei neue Mineralien der Glimmergruppe. Henry Carvill Lewis [7]).

Haughtonit, neues Glimmermineral. F. Heddle [8]).

P. G. Silber [9]) wies nach, dass die durch Schmelzen von Soda und Kaolin entstehenden *Natriumaluminiumsilicate* wohl die procentische Zusammensetzung $Si^2Al^2Na^2O^8$ resp. $Si^2Al^2Na^4O^9$, nicht aber auch diese Moleculargrösse besitzen. Aus dem Verhalten namentlich der natriumärmeren Verbindung gegen HCl bei höherer Temperatur, sowie gegen Silberlösung, welche Reagentien immer nur den dritten Theil des Na herauszunehmen resp. zu ersetzen vermögen, zieht P. G. S. den Schluss, dass die resp. Moleküle $3(Si^2Al^2Na^2O^8)$ und $3(Si^2Al^2Na^4O^9)$ seien. Auf dieser Thatsache fussend, hofft Verf. zur Aufklärung der Constitution der Ultramarinverbindungen beitragen zu können.

Analysen von *Feldspathen* aus dem Thal von Bagnères-de-Luchon. E. Filhol [10]).

Ein künstliches, dem *Orthoklas* ähnliches Mineral erhielten C. Friedel und E. Sarasin [11]) im Verlaufe ihrer Untersuchungen über die Darstellung des Quarzes und Feldspathes [12]).

---

1) Compt. rend. **93**, 804.
2) Sill. amer. J. [3] **22**, 179.
3) Groth's Z. **5**, 517.
4) Groth's Z. **5**, 615.
5) Groth's Z. **5**, 619.
6) Groth's Z. **5**, 620.
7) Groth's Z. **5**, 512; 513.
8) Groth's Z. **5**, 620.
9) Berl. Ber. **14**, 941.
10) Compt. rend. **92**, 1059.
11) Groth's Z. **5**, 406.
12) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 46.

Künstlicher *Orthoklas*, *Quartz und Tridymit*. C. Friedel und E. Sarasin [1]).

Chemische Analyse der *Laven* aus der Umgebung von Catania. L. Ricciardi [2]).

Chemische Untersuchung der *Basalte* Siciliens. L. Ricciardi und S. Speciale [3]).

Analysen vulkanischer *Tuffe* aus der Provinz Salerno. L. Ricciardi [4]).

Melaphyranalysen. Theodor Petersen [5]).

Obwohl einerseits Nilson und Pettersson [6]) die Frage nach dem *Atomgewicht des* **Berylliums** als zu Gunsten des dreiwerthigen Berylliums gelöst ansehen, bringt andrerseits B. Brauner [7]) erneute Beweise dafür, dass das Atom desselben B″=9,1 und sein Oxyd BeO ist. Da die Abhandlung rein theoretischer Natur ist, möge der Hinweis auf dieselbe hier genügen.

Ueber die wichtigsten Eigenschaften und den chemischen Charakter des *Berylliums*. L. F. Nilson und O. Pettersson [8]).

Beitrag zur Chemie der **Ceritmetalle**. B. Brauner [9]).

Molekularwärme und -Volumen **seltener Erden** und ihrer *Sulfate*. L. F. Nilson und O. Pettersson [10]).

Bezüglich des **Decipiums** und seiner Verbindungen theilt M. Delafontaine [11]) nun mit, dass das von ihm seither als einheitlich angenommene Element der Decipinerde [12]) aus 2 neuen Metallen bestehe. Durch Behandlung der Natriumdoppelsulfatverbindung mit kaltem Wasser gelang es ihm nämlich zwei Salze zu erhalten, deren Erden verschieden waren. Verf. glaubt, dass Lecoq de Boisbaudran bei seiner Entdeckung des *Samariums* ebenfalls noch ein Gemisch unter Händen hatte. Für die eine Erde fand M. D. das Aequivalent = 130; sie scheint kein Absorptionsspectrum zu geben. Die zweite Erde hat ein Aequivalent kleiner als 117 und gibt ein sehr scharfes Absorptionsspectrum. Für das Metall der ersteren Erde behält M. D. den Namen *Decipium*, für dasjenige der zweiten den Namen *Samarium* bei. Weitere Mittheilungen sollen folgen.

---

1) Compt. rend. **92**, 1375; Jahresber. f. r. Ch. 1880, 46.
2) Gaz. ch. it. **11**, 138.
3) Gaz. ch. it. **11**, 169.
4) Gaz. ch. it. **11**, 480.
5) J. pr. Ch. [2] **23**, 402.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 65; 66.
7) Berl. Ber. **14**, 53; Phil. Mag. [5] **11**, 65.
8) R. Soc. Proc. **31**, 37; Jahresber. f. r. Ch. 1880, 65.
9) Wien. Anz. 1881, 267.
10) R. Soc. Proc. **31**, 46; Jahresber. f. r. Ch. 1880, 74.
11) Compt. rend. **93**, 63.
12) Jahresb. f. r. Ch. 1878, 78; 1880, 78.

Durch Einwirkung von trocknem, mit Stickstoff verdünntem Chlorgas auf **Gallium**, erhielt Lecoq de Boisbaudran[1]) die beiden *Galliumchloride*. *Galliumchlorür* entsteht, wenn bei der Einwirkung des Cl Gallium stets im Ueberschuss bleibt. Es schmilzt bei 164° und siedet gegen 535°; einmal geschmolzen bleibt es oft monatelang flüssig. Schöne weisse oder durchscheinende, hellgraue Krystalle; an feuchter Luft zu einem dicken Syrup zerfliesslich. In direkter Berührung mit Wasser zersetzt sich das Chlorür unter lang andauernder Gasentwickelung (H und ? Galliumwasserstoff) und Abscheidung eines flockigen, dunkelgrauen Niederschlags, welcher allmählich weiss wird und sich in der Mutterlauge wieder auflöst; diese Lösung gibt dann Galliumoxydreactionen und enthält wahrscheinlich ein Galliumoxychlorid. Ueber die Natur des erwähnten Niederschlags ist nichts Bestimmtes gesagt; erwähnt sei noch, dass derselbe, sowie seine Lösungen in verdünnter HCl, H^2SO^4 etc. äusserst kräftig reducirend wirken. — *Galliumchlorid*, Ga^2Cl^6, schmilzt (in kleinen Mengen) bei 75,5°, siedet bei 215—220° und sublimirt leicht in schönen, klaren, langen Krystallen. Dieses Salz zeigt ebenfalls die Erscheinung der Ueberschmelzung; flüssiges Ga^2Cl^6 absorbirt Gase (N und Cl besonders) in grossen Mengen und lässt sie dann beim Krystallisiren wieder entweichen. Die Dampfdichte beträgt bei 273° 11,9 (theoret. 12,2 für $Ga^2Cl^6 = 2$ Vol.), bei 357° (im Quecksilberdampf) 10,0 und bei 447° (im Schwefeldampf) nur 7,8. In Gegenwart eines indifferenten Gases ist die Dissociation noch bedeutender, die Dampfdichte bei 447° (im Meyer'schen Apparat bestimmt) beträgt dann nur 6,6. — Spez. Gew. des flüssigen Chlorids bei 80° = 2,36 gegen H^2O von 80° C. Ga^2Cl^6 raucht an der Luft und zerfliesst zu einem dicken Syrup; trocknet man diese Masse ein, so erhält man ein amorphes Pulver, welches aufs neue Wasser absorbirt und dabei in eine Gallerte sich umwandelt. In schlecht verschlossenen Gefässen verwandelt sich das kryst. Ga^2Cl^6 ebenfalls und direkt in eine Gallerte. — Wasserhaltige Kaliumchloridkrystalle, welche Verf. früher einige Male erhalten hatte, konnte Er seither nicht wieder darstellen. — Von *Reactionen der Galliumsalze* heben wir folgende als die wichtigsten hervor: Ferrocyankalium bringt stark salzsauren Lösungen der Galliumsalze einen sehr voluminösen, flockigen Niederschlag hervor, welcher sich bald durch Bildung von Spuren Berlinerblau färbt. Bei einer Verdünnung von 1:175000 erhält man noch einen leichten Niederschlag, welcher

1) Compt. rend. **93**, 294; 329; 815; vgl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1878, 80.

nach ein- oder zweistündigem Absitzen vollkommen sichtbar ist, bei einer Verdünnung von 1 : 205000 lässt sich nach 48-stündigem Absitzen in dem äusserst geringen Niederschlage Gallium spectroskopisch sicher nachweisen. Aluminiumsalze und Weinsäure hindern die Reaction nicht. — Werden die Galliumsalze starker Säuren mit Ammoniak übersättigt und hierauf lange gekocht, so fällt alles Gallium als Oxyd nieder, in der Kälte und in verdünnter Lösung bleibt der grösste Theil gelöst. — Eine Lösung von Galliumalaun setzt beim Stehen in offenen Gefässen ein basisches Salz ab, welches sich in Schwefelsäure nur schwer, in Salzsäure aber leicht löst. — Die übrigen Reactionen beziehen sich auf das Verhalten gegen concentrirte und verdünnte Lösungen von Ammonacetat (partielle Fällung als Ga^2O^3) und Bariumcarbonat und ferner auf den Galliumgehalt voluminöser Niederschläge anderer Metalle, wenn diese letzteren bei Gegenwart von Galliumsalzen gefällt werden.

Die geringste Menge **Indium**, welche sich noch spectralanalytisch nachweisen lässt, beträgt nach S. Wleügl[1]) $\frac{1}{3000}$ mgr. Bei Untersuchung einer Mischung, welche einer Blende mit 20 % Eisen entsprach, konnte S. W. noch 0,001 bis 0,0001 % Indium auf diesem Wege auffinden.

SCHWERMETALLE.

Allgemeines. In einer sehr ausführlichen, mit zahlreichen analytischen Belegen ausgestatteten Abhandlung theilt A. Classen die Resultate Seiner im Verein mit M. A. v. Reis[2]) und O. Bauer[3]) ausgeführten Versuche über *elektrolytische Bestimmungen und Trennungen der Metalle* mit. Die Methode ist sehr einfach und leicht auszuführen, indem man die Salze, einerlei ob Sulfate, Chloride oder Nitrate, durch Versetzen mit Kalium- oder Ammoniumoxalat, in die entsprechenden Doppelsalze überführt und diese elektrolysirt. Folgende Metalle lassen sich auf diese Weise bestimmen: Co, Ni, Fe, Zn, Mn (als $MnO^2 + xH^2O$), Bi, Pb, Cu, Cd, Sn, Sb, As. Verff. geben ferner noch das einzuschlagende Verfahren an, um die Metalle elektrolytisch von einander zu trennen, und zwar für Fe und Mn; Fe und Al; Fe, Mn und P^2O^5; Fe, Mn und SO^3; Fe, Mn und Al; Fe, Mn, Al und P^2O^5; Fe und Cr; Fe, Mn und Cr; Fe, Mn, Cr und Al; Ni und Mn; Co und Mn; Zn und Mn; Cu, resp.

1) Z. annal. Ch. **20**, 115.
2) Berl. Ber. **14**, 1622.
3) Berl. Ber. **14**, 2771.

Bi, resp. Cd und Mn; Fe und Be; Fe, Be und Al; Fe und Zr; Fe und Va.

Wirkung der Salzsäure auf Metallchloride. A. Ditte [1]). Ausführliche Abhandlung [2]).

Ueber die Eigenschaften der gefärbten Metallsalzlösungen der *Eisenkupfergruppe*, sowie über die Beziehungen, welche zwischen denselben und der Farbe ihrer Mischungen bestehen, macht Th. Bayley [3]) ausführlichere Mittheilungen. Die Abhandlung eignet sich nicht wohl zum Auszug; es sei deshalb hiermit auf dieselbe aufmerksam gemacht.

Durch zahlreiche Experimente mit Fischen, welche in verschiedene Metallsalzlösungen gebracht wurden, suchte Vulpian [4]) die *Giftigkeit der Metalle* zu bestimmen. Quecksilber erwies sich am giftigsten; bereits bei einem Gehalt von 0,00029 gr Hg pro 1 Liter starb der Fisch in kurzer Zeit. Natrium ist am wenigsten giftig. Im allgemeinen sind die Nitrate der Metalle giftiger als die Chloride. Zwischen der relativen Giftigkeit und dem Atomgewicht der Metalle scheint *keine* Beziehung zu bestehen.

Um met. **Zink** für chem. anal. Arbeiten handlich zu machen, empfiehlt C. Mann [5]) dasselbe nach vorsichtigem Schmelzen in kleinen Mengen über eine schwach geneigte, glasirte Porzellan- oder Steinplatte ausgiessen, wobei man dünne, sehr spröde Zinkbänder erhält.

A. Wagner [6]) macht darauf aufmerksam, dass *Zinkstaub* und auch *Stangenzink* oft *Schwefel* enthält. Er fand in 2 Zinkstaubsorten 0,12 % und 0,011 % S, in Stangenzink 0,004 % S.

Den Gang der Probenahme und der Analyse von *Rohzink*sorten beschreibt Oswald Günther [7]) ausführlich.

C. B. Comstock [8]) stellte Versuche an über die bleibenden *Veränderungen der Länge eines Zinkstabes* bei ein und derselben Temperatur. Die Schwankungen der Länge eines Zinkstabes, welcher als Compensator für einen Stahl-Normalmetermassstab diente, betrugen nach sorgfältigen Versuchen — 12,3 bis — 18,6 μ ($\mu = \frac{1}{1000}$ mm). Verf. experimentirte in der Weise, dass der Zinkstab längere Zeit auf eine höhere Temperatur erwärmt dann bis zur

1) Ann. chim. phys. [5] **22**, 551.
2) Vergl. diesen Bericht und Jahresb. f. r. Ch. 1880, 13.
3) Ch. Soc. J. 1881, 362.
4) Compt. rend. **93**, 649.
5) Z. anal. Ch. **20**, 518.
6) Z. anal. Ch. **20**, 496.
7) Z. anal. Ch. **20**, 503.
8) Sill. amer. J. [3] **22**, 26.

constanten Versuchstemperatur abgekühlt und hierauf seine Länge mit einem Normalmeter verglichen wurde.

Den Einfluss der Wärme auf die *Molekularstructur des Zinks* untersuchte S. Kalischer [1]). Wird gewalztes Zink auf ca 150° oder höher bis 300° erhitzt und wieder abgekühlt, so verliert es seinen hellen Klang, es »schreit« beim Biegen ähnlich wie Zinn und besitzt vollständig krystalline Structur. Diese Krystallisation lässt sich durch Anätzen mit Kupfervitriollösung leicht sichtbar machen. Gleichzeitig nimmt die Zinkmasse ein höheres spez. Gewicht an, während der elektrische Leitungswiderstand kleiner wird. So betrug das spez. Gew. eines Zinkbleches vor und nach dem Erhitzen 7,1812 resp. 7,1841. Der Widerstand eines Zinkdrahtes betrug vor und nach dem Erwärmen 0,3859 resp. 0,3746 S. E. pro 1 m. — Verf. wird noch andere Metalle nach dieser Richtung hin untersuchen.

Verbesserte *Zinkeisenketten* empfiehlt H. Uelsmann [2]). Er benutzt Kolben aus 12%igem Siliciumeisen und eine Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2. Das Siliciumeisen wird nicht angegriffen. Die übrige Anordnung des Elementes ist die gewöhnliche.

Einen Apparat und ein Verfahren zur Werthbestimmung des *Zinkstaubes* beschreibt J. Barnes [3]). Verf. bestimmt den Gehalt des Zinkstaubs aus dem entwickelten Wasserstoff, dessen Volumen Er durch Messung des verdrängten Wassers bestimmt. Nachdem der Apparat ein für allemal graduirt ist, lassen sich Gasvolumina in demselben ohne Berechnung für Druck und Temperatur messen. In der Originalabhandlung sind Tabellen hierzu angegeben.

Für rasche *Bestimmung des Zinks* in Erzen ist nach L. Schneider [4]) die Fällung durch Schwefelwasserstoff aus neutraler, stark verdünnter Lösung zu empfehlen (ca 2 gr Erz auf 1 Ltr. H^2O).

H. Reinhardt und R. Ihle [5]) theilen mit, dass sich *Zink* aus der Lösung seines oxalsauren Kalidoppelsalzes sehr leicht elektrolitisch fällen lässt. Das auf diese Weise ausgeschiedene Zink ist bläulichweiss, mattglänzend und haftet fest auf der Elektrode. Zahlreiche Beleganalysen, sowie Zinkbestimmungen in verschiedenen Messingsorten und Erzen geben Beweis von der Genauigkeit der Methode (siehe auch die Abhandlung von Classen pag. 63).

Zinkbromid löst Cellulose auf; seine Lösung ist daher durch Asbest zu filtriren. Lyons [6]).

1) Berl. Ber. **14**, 2747.
2) Dingl. pol. J. **239**, 84.
3) C.Bl. **12**, 469; nach Chem. N. **43**, 268; Ch. Soc. J. 1881, 462.
4) Dingl. pol. J. **242**, 310.
5) J. pr. Ch. [2] **24**, 193.
6) Arch. Pharm. [3] **18**, 71.

Kieselfluorzink und Kieselfluormagnesium lassen sich nach Angabe von Franz Stolba [1]) ganz einfach volumetrisch bestimmen: $MgSiFl^6 + 4NaOH = MgFl^2 + 4NaFl + SiO^4H^4$; resp. $ZnSiFl^6 + 6NaOH = Zn(OH)^2 + 6NaFl + SiO^4H^4$. Die Lauge ist ziemlich verdünnt zu wählen. Den Gehalt einer Kieselfluorzinklösung durch Abdampfen (selbst auf dem Wasserbade) zu bestimmen ist unmöglich, weil eine heiss gesättigte Lösung desselben fortwährend Salztheilchen umherschleudert.

A. Longi [2]) beobachtete, dass sich in der Chlorammoniumlösung von Leclanché-Elementen, welche lange Zeit gebraucht worden waren, ein in Rhombendodekaëdern krystallisirendes Salz abschied. Dieselben bestanden aus reinem *Salmiak* mit einer kleinen Menge (0,75 %) *Zinkoxydhydrat.*

Sehr schön ausgebildete, künstliche, hexagonale *Wurtzitkrystalle* beschrieb H. Förstner [3]). Die Krystalle waren hemimorph ausgebildet, vollkommen durchsichtig und stark diamantglänzend.

Wohlausgebildete, künstliche Krystalle von *Wurtzit und Greenockit* erhielt P. Hautefeuille [4]), indem Er amorphes Schwefelzink resp. -Cadmium durch eine lockere Schichte von Thonerde hindurch sublimiren liess.

Käufliches Schwefelzinkweiss zeigt oft das eigenthümliche Verhalten, im Sonnenlicht dunkel und darauf in der Dunkelheit wieder weiss zu werden, vorausgesetzt, dass die Luft freien Zutritt hat. Ist das Licht vorher durch Glas gegangen, so vermag es die erwähnten Veränderungen des Schwefelzinks nicht hervorzubringen. T. L. Phipson [5]) vermuthete, dass diese Erscheinung mit der Anwesenheit eines fremden Metalles, dem er ohne zunächst dasselbe oder seine Verbindungen isolirt zu haben, den Namen *Actinium* gab, zusammenhängen müsse. Später theilte Er mit, dass es ihm gelungen sei das *Oxyd* und das *Sulfid* des Actiniums zu isoliren. Ersteres bildet einen weissen, gallertigen Niederschlag, welcher in Ammoniak löslich, dagegen in NaOH fast unlöslich ist (einziger Unterschied und Trennung von $Zn(OH)^2$); letzteres ist ein canariengelber, wasserhaltiger Niederschlag, unlöslich in Ammoniak und Schwefelammonium, leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren, kaum löslich in Essigsäure. Das Sulfid schwärzt sich im Sonnenlicht (? durch Reduction) und wird an der Luft im Dunkeln wieder

1) Z. anal. Ch. **20**, 112.
2) Gaz. ch. it. **11**, 514.
3) Groth's Z. **5**, 363.
4) Compt. rend. **93**, 824.
5) Compt. rend. **93**, 387; 469; C.Bl. [3] **12**, 677; 786.

weiss (? durch Oxydation; siehe auch oben). Die Menge des Sulfids im käuflichen Schwefelzink *soll nicht weniger als 4 %* (!!) betragen. (Es wäre kaum erklärlich, dass ein so hoher Gehalt eines fremden Metalles im käuflichen Zink und Schwefelzink seither so völlig übersehen worden sein sollte! Anm. des Ref.) — Metallisches *Actinium* kann aus ammoniakalischer Lösung durch Mg gefällt werden; graues Pulver, durch Compression silberweiss und stark glänzend werdend. Es oxydirt sich langsam in Wasser und Salzlösungen, kann aber unter Alkohol aufbewahrt werden. Da Verf. selbst noch im Zweifel ist, ob das von ihm untersuchte Metall trotz fünffacher Behandlung mit NaOH in der Siedhitze völlig frei von Zink war, so unterlässt Er es noch die Reactionen und die Eigenschaften der *Actiniumsalze* zu beschreiben und erwähnt nur, dass das *Sulfat* in schönen Octaëdern krystallisirt. — Bezüglich des Sulfids ist noch zu bemerken, dass es sich in wasserhaltigem Zustande an der Luft oxydirt und dann die Eigenschaften besitzt FeO aus dem Sulfat zu fällen. Pyrogallussäure, Ferrosulfat und gelbes Schwefelammon beschleunigen die Einwirkung des Lichts auf das partiell oxydirte Sulfid.

Um **Cadmium** von *Zink* zu trennen, hängt man in die neutrale Salzlösung beider Metalle einen blanken Streifen reinen Zinks. Cadmium scheidet sich vollständig metallisch ab (Belegeanalysen fehlen Ref.). Kupferschläger [1]).

Aehnlich wie Calcium (s. d.) vermögen auch *Blei, Cadmium und Quecksilber Oxycyanide* zu bilden. Joannis [2]) beschreibt einige dieser Verbindungen. *Bleioxycyanid*, $2PbO \cdot PbCy^2 \cdot H^2O$, weisser Niederschlag aus Bleiacetat und Cyankalium, unlöslich in Wasser. Es bildet sich auch durch Einwirkung von CyH auf PbO. — Durch Behandlung von CdO mit CyH erhält man *Cadmiumoxycyanid*, $2CdCy^2 \cdot CdO \cdot 5H^2O$. — Quecksilber bildet 2 verschiedene Oxycyanide. Ausser dem bereits bekannten $HgCy^2 \cdot HgO$ wird noch das Cyamid $3HgCy^2 \cdot HgO$ (durch Erhitzen von 5 Th. $HgCy^2$ und 2 Th. $HgCy^2 \cdot HgO$ erhalten) beschrieben; krystalline, beim Erhitzen explodirende Masse. — Die Abhandlung enthält ferner auch die thermochem. Daten für die erwähnten Verbindungen.

Entgegen den Angaben A. Ditte's [3]) über die Löslichkeit des *Schwefelcadmiums* in Schwefelammonium fand H. Fresenius [4]), dass 1 Liter Schwefelammonlösung von gebräuchlicher Concentration

1) Bull. soc. chim. 35, 594.
2) Compt. rend. 98, 271.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 73.
4) Z. anal. Ch. 20, 236.

im Durchschnitt nur 0,07 gr CdS löst und nicht 2 gr, wie A. D. behauptete. — Zu demselben Resultate gelangten E. Donath und Jos. Mayrhofer [1]). Zur Trennung von *Cadmium und Kupfer* empfehlen Verff. die Vortmann-Zettnow'sche Methode [2]) als die bequemste und sicherste.

Interessante Versuche über »chemische Wirkungen in einem magnetischen Felde« stellte Ira Remsen [3]) an. Wird z. B. **Kupfer** aus seiner Sulfatlösung durch den galv. Strom auf einer Eisenplatte niedergeschlagen, welche sich im magnetischen Felde befindet, so ordnet es sich in Linien um die Pole des Magneten. Diese Linien stehen senkrecht zur Richtung der Kraft und fallen mit den Linien, welche die Flächen gleichen Potentials andeuten, zusammen. Der äussere Rand des Magneten markirt sich auf der Eisenplatte scharf durch eine schmälere oder breitere, von Kupfer leer gebliebene Stelle.

Um *arsenhaltiges Kupfer* zu reinigen, schmilzt J. Garnier [4]) dasselbe wiederholt in einem aus stark basischem Material gefertigten Tiegel, welcher einen falschen, aus Kalk und Braunstein gefertigten Boden besitzt. Beim Erhitzen entweichen aus diesem Boden CO^2 und O welche das halbgeschmolzene Kupfer gut durcharbeiten und das Arsen oxydiren, welches dann in die Schlacken geht. —

Statt der theueren, giftigen Kupfercyanammoniumbäder empfiehlt Hess [5]) eine Lösung von weinsaurem Kupferoxydnatron zur *Verkupferung von Zink* anzuwenden, und gibt für letzteres Bad eine billige Darstellungsweise an.

Einige Verfahren zur haltbaren *Verkupferung* von Stahl, Guss- und Schmiedeisen werden von F. Weil [6]) beschrieben.

Die Empfindlichkeitsgrenzen verschiedener *Reactionen auf Eisen und Kupfer* bestimmte A. Wagner [7]). Untersucht wurden die Eisenreactionen mit gelbem Blutlaugensalz, mit Rhodankalium und mit Gerbsäure, und die Kupferreactionen mit gelbem Blutlaugensalz, mit Ammoniak und mit xanthogensaurem Kalium. Das empfindlichste Eisenreagens ist Rhodankalium, für welches die Grenze $\frac{1}{1000}$ mg Fe in 1 cc H^2O gefunden wurde, während auf Kupfer xanthogensaures Kalium am schärfsten reagirt; Grenze: $\frac{1}{900}$ mg Cu in 1 cc H^2O. Verf. gründet auf diese Verhältnisse eine Methode, kleine Eisen- und Kupfermengen approximativ quantitativ zu bestimmen, wobei Er in der Weise verfährt, dass Er die Concentra-

1) Z. anal. Ch. **20**, 384.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 80.
3) Amer. Ch. J. **3**, 157.
4) Compt. rend. **93**, 1148.
5) Arch. Pharm. [3] **18**, 387.
6) Compt. rend. **93**, 1018.
7) Z. anal. Ch. **20**, 349.

tion der zu prüfenden Lösung durch Einfliessenlassen derselben in destillirtes Wasser gerade bis zur Empfindlichkeitsgrenze vermindert. Dieselbe Methode benutzt A. W. zur Bestimmung der *Nitrate im Brunnenwasser* mittelst Brucin [1]).

Ueber die Trennung von *Kupfer und Zink* [2]) durch einmalige Fällung mit H^2S macht G. Larsen [3]) weitere Mittheilungen.

Aus zahlreichen Versuchen über elektrolytische Bestimmungen zieht J. B. Mackintosh [4]) den Schluss, dass *Kupfer* sich aus salpetersauren, organische Substanzen enthaltenden Lösungen *nicht* mit Sicherheit bestimmen lässt, dass selbst bei Fällung aus reiner salpetersaurer Lösung nur schwierig ein exactes Resultat erzielt werden kann, und dass man deshalb Kupfer am besten auf die alte Weise aus schwefelsaurer Lösung fällt. Verf. weist zugleich nach, dass Schützenberger's *sog. alotropisches Kupfer* [5]) C und H (constant ca 0,4 resp. 0,1 %) enthält; wenn in der Lösung HNO^3 oder deren Salze zugegen sind, findet sich auch N in demselben. Die Ursache der leichten Oxydirbarkeit des Niederschlags liegt nur in der grossen Porosität desselben; es ist kein Grund vorhanden eine alotrope Modification, wie es Schützenberger thut, anzunehmen.

Erhält man bei der Analyse *Kupfer* als Sulfid, so führt man dasselbe durch Glühen mit salpetersaurem und dann mit kohlens. Ammon in Oxyd über und wägt dieses. T. Morrell [6]).

Feuchtes *Kupferoxydhydrat* besitzt die merkwürdige Eigenschaft aus gewissen Alkalisalzen (NaCl, KCl, KBr, Na^2SO^4 etc.) kleine Mengen Kali resp. Natron frei zu machen, bei NaCl tritt die Reaction fast augenblicklich ein. Nach achttägiger Einwirkung enthielt z. B. eine Chlorkaliumlösung 0,096 % KOH, eine Chlornatriumlösung 0,2772 % NaOH. Aehnlich wirkt feuchtes Kupfercarbonat; eine Chlornatriumlösung, mit $CuCO^3$ behandelt enthielt nach Verlauf von 8 Tagen 0,24 % Na^2CO^3. D. Tommasi [7]).

Urvölgyit, ein neues Mineral von Herrengrund in Ungarn, wird von J. Szabo [8]) beschrieben. Das Mineral krystallisirt monoklin (mit grosser Annäherung zum rhombischen System) und hat die Formel: $(Cu^4H^6SO^{10}+H^2O) + (CaSO^4+2H^2O)$ d. i. 1 Mol. Langit und 1 Mol. Gyps.

1) Vergl. Z. anal. Ch. **20**, 346.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 87.
3) Dingl. pol. J. **239**, 239.
4) Amer. Ch. J. **3**, 354.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 86.
6) C.Bl. **12**, 10; nach J. amer. Chem. Soc. **2**, 146.
7) Compt. rend. **92**, 453.
8) Groths. Z. **5**, 372.

Analog den Doppelsulfaten [1]) stellte A. Etard [2]) nun auch *Doppelsulfite* dar. Durch Einleiten von SO^2 in raschem Strom in eine 65° warme Kupferacetatlösung, erhielt Verf. einen sandigen, krystallinen Niederschlag von *Cuprocupridsulfit*, $Cu^2SO^3 \cdot CuSO^3 \cdot 2H^2O$. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung: $4Cu(C^2H^3O^2)^2 + 3SO^2 + 6H^2O = SO^3Cu^2 \cdot SO^3Cu \cdot 2H^2O + 8C^2H^4O^2 + CuSO^4$. — Die Verbindung ist mit der von Chevreul, Rammelsberg, Böttinger u. a. analysirten beschriebenen identisch; Verf. nennt sie der Kürze halber »*Chevreulsalz*«. Das Verhalten in der Hitze (180° und Rothgluth) bei Gegenwart verschiedener Gase (SO^2, CO^2, CO, H^2S), Wasser oder wässriger schwefliger Säure wird genauer beschrieben. Auf Grund dieser Versuche gibt A. E. dem Salz die Formel: $(OH)^3S{-}O{-}Cu^2{-}O{-}S\begin{matrix} -OH \\ -O\diagdown \\ -O\diagup \end{matrix}Cu$. — Ein basisches Salz von d. F. $SO^4Cu^3 = Cu\left\langle {}^{O}_{O} \right\rangle S \left\langle {}^{O}_{O} \right\rangle Cu^2$ bleibt beim Erhitzen des Chevreulsalzes auf 180° im Kohlensäure- (oder SO^2-, oder CO-) Strom zurück.

Chalcomenit (selenigsaures Kupfer), krystallisirt monoklin; cyanblaue, durchsichtige Kryställchen. Fundort: S.W. von Mendoza, argentische Republik. Des Cloiseaux und Damour [3]).

Kocht man eine salzsaure, *Kupfer und Cadmium* enthaltende Lösung nach dem Zusatz von Zinnchlorür mit Schwefelmilch, so fällt alles Kupfer als Schwefelkupfer aus: $2CuCl^2 + 2SnCl^2 + S = 2SnCl^4 + Cu^2S$. In dem mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzten Filtrate lässt sich dann Cadmium leicht durch bekannte Reactionen nachweisen. A. Orlowsky [4]).

Auf alten Kupfermünzen aus einem See bei Flines-les-Roche, Dep. d. Nord, fand Daubrée [5]) krystallisirtes *Schwefelkupfer* (Cupreïn). Da das Wasser des Sees von Schwefelverbindungen nur Sulfate und keine Sulfide enthält, so ist anzunehmen, dass org. Substanzen eine Reduction der ersteren bewirkten, was bei der niedrigen Temperatur des Seewassers immerhin merkwürdig erscheint (vergl. auch pag. 17).

S. U. Pickering [6]) glaubt den experimentellen Nachweis geliefert zu haben, dass ein Molekül *Kupfersulfid* = Cu^2S^2 sei und

1) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 24.
2) Compt. rend. **93**, 725.
3) Compt. rend. **92**, 837.
4) Berl. Ber. **14**, 2844; nach Journ. d. russ. phys. chem. Gesellschaft 1881, [I] 554.
5) Compt. rend. **93**, 572.
6) C.Bl. **12**, 443; Ch. Soc. J. 1881, 401.

nicht CuS, wie man seither annahm. Er folgert diess aus dem Verhalten des Kupfersulfids beim Erhitzen, wobei unter den mannigfachst veränderten Umständen stets erst Cu^2S und eventuell dann erst bei weit höherer Temperatur metall. Kupfer gebildet wird.

Ueber die Verdampfung von **Quecksilber**, *Jod und Schwefel* bei gewöhnlicher Temperatur macht Ch. Brame [1]) Mittheilungen. Die Quecksilberdämpfe liessen sich bei Temperaturen von unter 0° bis + 26° leicht bis zu einer Höhe von 1—2 m nachweisen. Durch Joddampf wurden sie zurückgedrängt und bildeten gleichsam eine Hülle um das flüssige Metall. — Für den Schwefel wurde die Verdampfung mittelst einer blanken Silbermünze nachgewiesen: bei einigen Schwefelmodificationen nahm die Münze sogar nachweisbar an Gewicht zu.

Die seither vielfach angewandte Eschka'sche *Quecksilberprobe* [2]) (Reduction der Erze durch Eisen in einem Tiegel und Absorption des Quecksilbers durch einen gewogenen Golddeckel) bietet mitunter Schwierigkeiten dar, namentlich bei der Reduction bitumenreicher Quecksilbererze (Idrialit, Branderz) und der Stuppe. In diesen Fällen erhält der Spiegel oft gelblichgrüne Anflüge, muss mit Alkohol abgewaschen werden etc. Man vermeidet letztere Schwierigkeit nach A. Zdráhal [3]) durch einen Zusatz von Mennige zur Probe. Für denselben Zweck empfiehlt O. Hausamann [4]) chromsaures Bleioxyd seines grösseren Gehalts an wirksamem Sauerstoff wegen als zuverlässiger.

E. Ludwig [5]) hat Seine Methode der *Quecksilberbestimmung* in thierischen Substanzen [6]) modificirt und verschiedene Mängel des älteren Verfahrens beseitigt. Da in der Abhandlung indessen nichts im Princip neues mitgetheilt wird, so möge der kurze Hinweis auf dieselbe genügen.

Ueber die *freiwillige Oxydation des Quecksilbers* und der Metalle. Berthelot [7]). Thermochemische Untersuchungen und Betrachtungen über die bekannten Vorgänge bei der Oxydation der Metalle.

E. Amagat [8]) theilt mit, dass die irrthümlich Regnault zugeschriebene Angabe, dass reines *Quecksilber und Sauerstoff* be-

1) Pogg. Beibl. **5**, 856; nach Mondes **56**, 118.
2) C.Bl. **8**, 247; vgl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1880, 82.
3) Ausführliche Abh. Dingl. pol. J. **242**, 302; C.Bl. **12**, 792.
4) C.Bl. [3] **12**, 793.
5) Z. anal. Ch. **20**, 475.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 91.
7) Bull. soc. chim. **35**, 487.
8) Compt. rend. **93**, 308.

reits bei gewöhnlicher Temperatur auf einander wirkten, nicht von diesem Forscher herrührt [1]).

Mit der Entscheidung der Frage, ob *Amalgame* chemische resp. molekulare Verbindungen seien oder einfache Legirungen, beschäftigen sich V. Merz und W. Weith [2]). Sie fanden, dass die Amalgame des Au, Ag, Cu, Bi, Pb, Sn, Zn und Cd theils bei, theils schon unterhalb der Siedetemperatur des Quecksilbers ihr Quecksilber vollständig verlieren, wenn das Erhitzen in einem indifferenten Gasstrome geschah. Bestimmte molekulare Verhältnisse liessen sich für keines der Metalle feststellen; die Amalgame gaben das Quecksilber gleichmässig bis zu Ende ab, und der mitunter sich zeigende kleine Quecksilbergehalt der zurückbleibenden resp. Metalle war lediglich mechanischen Ursachen zuzuschreiben. Verff. sind der Ansicht, dass indessen trotz der leichten Zersetzbarkeit die Möglichkeit der Existenz von Amalgamen nach bestimmten molekularen Verhältnissen nicht ausgeschlossen sei, weil beim Auspressen der sog. Quecksilberlösungen der Metalle nicht diese selbst, sondern bestimmte quecksilberhaltige Verbindungen zurückbleiben. Dagegen besitzen die *Alkaliamalgame* einen mehr chemischen Charakter. Es spricht dafür die Wärmeentwicklung, welche bei ihrer Bildung stattfindet, sowie der Umstand, dass sie sogar bei der Siedetemperatur des Schwefels nur langsam Quecksilber verlieren und ferner die eigenthümlichen Schmelzpunktsverhältnisse. So besitzt z. B. ein Amalgam mit 4,7 % Na den höchsten Schmelzpunkt 305—315°, mit 9,8 % den Schmelzpunkt 240—245°, während alle übrigen Natrium-, resp. Kaliumamalgame bei niedereren Temperaturen schmelzen. — Verff. beschreiben auch den Apparat, welcher zu Ihren Versuchen diente.

Odling [3]) hatte bekanntlich nachgewiesen, dass im Dampf des Calomels sich auf einem gekühlten Goldblatt Hg niederschlägt, also Dissociation stattfindet. Ueber die wahre *Dampfdichte des Calomels* und somit über sein *Moleculargewicht* herrschten deshalb seither immer noch Zweifel. M. Fileti [4]) wies nun nach, dass in einem Dampfgemisch von Quecksilberchlorid und -Chlorür eine Dissociation nicht stattfindet. Er bestimmte nun die Dampfdichte des Chlorürs in einer Chloridatmosphäre im Meyer'schen Apparat und erhielt für dieselbe 8,01 und 8,30 statt 8,14, d. i. der für das Molecül HgCl berechneten Dampfdichte.

Ueber die *Löslichkeit des Quecksilberchlorürs in Salzsäure.*

---

1) Oeuvres de Regnault **2**, 237.
2) Berl. Ber. **14**, 1438.
3) J. pr. Ch. [1] **26**, 416.
4) Gaz. ch. it. **11**, 341.

Die Löslichkeit nimmt mit der Menge des zu lösenden Hg^2Cl^2 ab, mit der Dauer der Einwirkung der Salzsäure indessen zu. AgCl begünstigt die Lösung des Chlorürs in Salzsäure. F. Ruyssen und E. Varenne[1]).

Phil. Hoglan[2]) zeigte, dass *Calomel* sich schon bei ca 35° C. langsam in Aetzsublimat verwandle, dass Chloride, HCl und Citronsäure, sowie MgO, $MgCO^3$ und $HNaCO^3$ diese Umwandlung beschleunigen, dass es also auch im Organismus mehr oder weniger gefährlich wirken müsse. Mit Zucker verriebener Calomel bleibt unverändert. Zu demselben Resultate hinsichtlich des letzteren Punktes gelangte Paul Merres[3]) bei seinen Untersuchungen über die *Beständigkeit des Calomels* in Arzneimischungen.

Eine Lösung von *Quecksilberchlorid* wird durch salpetersaures Quecksilberoxydul nicht gefällt, wenn gleichzeitig salpetersaures Quecksilberoxyd zugegen ist, weil Hg^2Cl^2 und $HgNO^3$ sich zu $HgCl^2$ und $Hg^2(NO^3)^2$ umsetzen. E. Drechsel[4]).

Zur Isolirung der Gesteinselemente, sowie zur Bestimmung des spez. Gewichts und des Brechungscoëfficienten von Mineralien u. s. w. wird von V. Goldschmidt[5]) eine *Kaliumquecksilberjodidlösung* vom spez. Gew. 3,196 vorgeschlagen. Die Lösung ist keinem Verderben ausgesetzt und lässt sich durch einfaches Abdampfen stets wieder auf obige Concentration bringen.

A. Ditte[6]) hat Seine Untersuchungen über *Metallchloride*[7]) fortgesetzt. Er beschreibt folgende *Quecksilbersalze:* $HgCl^2 \cdot 2HCl + 7H^2O$; glänzende, durchsichtige Krystalle, welche bei —2° schmelzen und sich zersetzen. $3HgCl^2 \cdot 4HCl + 14H^2O$; grosse, kurze, farblose Prismen. $4HgCl^2 \cdot 2HCl + 12H^2O$; grosse durchsichtige Prismen oder Nadeln. $4HgCl^2 \cdot 2HCl + 9H^2O$; Prismen. $6HgCl^2 \cdot 2HCl + 10H^2O$; lange, Asbest ähnliche Nadeln. Alle diese Verbindungen sind an feuchter Luft äusserst leicht zersetzlich, ebenso tritt schon bei mässiger Temperaturerhöhung Zerfall ein. In einer zweiten Abhandlung bespricht A. Ditte[8]) das Verhalten der *Halloidsalze des Bleis* gegen Wasser und ihre resp. Säuren. Es zeigte sich, dass bei einem gewissen Concentrationsgrad der Säuren ein Minimum der Löslichkeit stattfindet; so ist z. B. $PbCl^2$ in einer Säure von 18 % HCl am schwersten löslich. — Das Bleisalz $PbJ^2 \cdot JH + 5H^2O$

---

1) Compt. rend. **92**, 1163.
2) Arch. Pharm. [3] **18**, 315; nach Amer. J. of Pharm. [4] **10**, 538.
3) Arch. Pharm. [3] **18**, 135.
4) J. pr. Ch. [2] **24**, 46.
5) Pogg. Beibl. **5**, 161 nach N. Jahrb. f. Min. 1881, 60.
6) Compt. rend. **92**, 353.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 13.
8) Compt. rend. **92**, 718.

wurde bereits von Berthelot[1]) beschrieben. Die Bromide: $2PbBr^2 + 3H^2O$ (weisse, seidenglänzende Nadeln) und $5PbBr^2 \cdot 2HBr + 10H^2O$ (ebenfalls weisse Nadeln) wurden neu dargestellt. Sie entstehen schwieriger als das Jodhydrat. Das Chlorhydrat des $PbCl^2$ konnte seither noch nicht krystallisirt erhalten werden, selbst nicht bei starker Kälte.

Ueber die Zersetzung des *Quecksilber- und Silbercyanids* E. J. Maumené[2]).

Zur Darstellung eines schönen *Zinnobers* gibt Barff[3]) einige Vorschriften.

Onofrit, Hg (Se, S), von Marysvale im südl. Utah. Analysen von G. J. Brush und W. J. Comstock[4]).

Zur Gewinnung von **Silber**, *Kupfer und Blei* aus Erzen werden letztere mit überschüssiger, heisser Kupferchlorid- und Chlornatriumlösung[5]) behandelt; z. B. $2CuCl^2 + Ag^2S = Cu^2Cl^2 + 2AgCl + S$; $2CuCl^2 + Cu^2S = 2Cu^2Cl^2 + S$; $2CuCl^2 + PbS = PbCl^2 + Cu^2Cl^2 + S$. Die Chloride werden sodann durch metallisches Eisen zersetzt. Je nach dem Vorkommen der drei Metalle ist das Verfahren zu modificiren, so zersetzt man z. B. Atakamit ($CuCl^2 \cdot 3CuO \cdot 4H^2O$) durch Kochen mit Eisenchlorür u. s. f. — J. F. N. Macay[6]).

Kleine Mengen *Silber* in Kupfer weist man am besten in der Weise nach, dass man die salpetersaure Lösung der Metalle mit $BaCl^2$ und H^2SO^4 fällt. Selbst äusserst geringe Mengen Chlorsilber werden durch den gleichzeitig ausgefällten Baryt rasch mit niedergerissen. Aus dem Niederschlag zieht man das Silber durch KCy aus und fällt es galvanisch. Fr. Stolba[7]).

Zur *Versilberung von Glas* gibt H. E. Benrath[8]) eine im Wesentlichen sich an das Martini'sche Verfahren sich anlehnende Vorschrift.

Der Verlauf des sog. *amerikanischen Amalgamationsprozesses* wurde von C. Rammelsberg[9]) experimentell untersucht. Verf. bespricht folgende Reactionen: Kupferchlorid und Silber ($2CuCl^2 + Ag^2 = 2AgCl + Cu^2Cl^2$) resp. Schwefelsilber ($3Ag^2S + 4CuCl^2 = 6AgCl$

1) Compt. rend. **91**, 1026.
2) Bull. soc. chim. **35**, 597.
3) Arch. Pharm. [3] **19**, 131.
4) Groth's Z. **5**, 467; Sill. amer. J. [3] **21**, 312.
5) Anm. NaCl soll wohl nur als Lösungsmittel für AgCl, Cu^2Cl^2 etc. dienen.
6) Berl. Ber. **14**, 1222; D. R.P. 13616 vom 16. März 1880; Dingl. pol. J. **242**, 211.
7) C.Bl. **12**, 772; nach Listy chem. **6**, 5.
8) C.Bl. **12**, 446.
9) Ch. Soc. J. 1881, 374.

$+2Cu^2S + S$); Kupferchlorür und Schwefelsilber ($Ag^2S+Cu^2Cl^2 = 2AgCl + Cu^2S$); Kupferchlorid und Schwefelarsen resp. Schwefelantimon ($3CuCl^2 + As^2S^3 = 3CuS + 2AsCl^3$). Zwischen Kupferchlorid resp. Kupferchlorür einerseits und Schwefelantimon, lichtem oder dunklem Rothgültigerz andrerseits verläuft die Reaction nicht so einfach; es entstehen complicirte Verbindungen. — Bei der Behandlung der Kupfersulfide mit Chlorsilber in Gegenwart von Ammoniak bilden sich, je nach der Menge der reagirenden Körper, verschieden zusammengesetzte Niederschläge z. B. $2Ag \cdot CuS$; $2Ag \cdot Ag^2S$; $2AgCl \cdot Ag^2S$.

Das Verhalten des metall. *Silbers* gegen die *Jodide der Alkalien* ist von A. Ditte [1]) untersucht worden. Taucht man eine Silberplatte in Jodkaliumlösung, so bedeckt sie sich mehr oder weniger rasch, je nach der Concentration der Lösung, mit *Jodsilber*kryställchen, und nach längerer Zeit ist die Platte ganz in Jodsilber umgewandelt, während die Lösung viel freies Alkali enthält. Sehr concentrirte Jodkaliumlösung löst die Platte einfach auf, es bilden sich Doppelsalze z. B. $AgJ \cdot 5KJ + {}^1/_2H^2O$ [2]), welches in farblosen, durchsichtigen, hygroskopischen Prismen krystallisirt. Die Verbindung schmilzt noch unterhalb der Rothgluth zu einer klaren, gelblichen Flüssigkeit; durch Wasser wird das Salz in seine Componenten zerlegt. — Die Umwandlung resp. Lösung des Silbers durch Jodkalium findet nur bei Sauerstoffzutritt statt, in sauerstofffreier Atmosphäre und ausgekochten Lösungen findet keine Reaction statt. Wie in wässriger Lösung, so löst sich Silber bei genügendem Luftzutritt auch in schmelzendem Jodkalium unter Bildung von Jodsilber auf. — Jodnatrium, sowie die Bromide und Chloride der Alkalien zeigen ganz dieselbe Wirkung. Analog wie Silber verhält sich das *Quecksilber*, während *Gold* sich unter diesen Umständen völlig indifferent erweist. — Verf. theilt zugleich die Resultate der thermochem. Untersuchung der erwähnten Reactionen mit.

Zur Verarbeitung von *Chlorsilber*rückständen empfiehlt Priwoznik [3]) dieselben in einer Silberschale mit angesäuertem Wasser zu übergiessen und in dieses eine poröse Thonzelle mit angesäuertem Wasser einzusetzen. In das Wasser der Thonzelle taucht ein Zinkblock, welcher mit der Silberschale durch einen Draht verbunden ist. Die Reduktion findet rasch und vollständig statt.

1) Compt. rend. **98**, 415.

2) Im Original befindet sich hier ein Druckfehler; es ist deshalb zweifelhaft ob 5KJ die richtige Angabe ist. Ref.

3) Z. anal. Ch. **20**, 271; nach Oesterr. Z. f. Berg- und Hüttenwesen **27**, 417.

Wie bereits Stas [1]) mittheilte, ist die *Löslichkeit* des frisch gefällten *Chlorsilbers in Wasser*, namentlich aber in siedendem, keineswegs unbedeutend und kann bei sehr genauen Analysen zu Fehlern Veranlassung geben. Zu ganz denselben Resultaten gelangte J. P. Cooke [2]) durch eine Reihe von Versuchen, welche er gelegentlich der Bestimmung des Atomgewichts des Sb ausführen liess. So fand sich, dass 1 Liter siedenden Wassers etwa 2—3 mgr AgCl auflöst, wovon der grösste Theil sich beim Erkalten krystallinisch ausscheidet. Zusatz von Silbernitrat (ca 0,1 gr pro Liter Waschflüssigkeit) hebt die Löslichkeit des AgCl ganz auf; freie Salpetersäure übt, wie es scheint keinen Einfluss, Salzsäure bei mässigem Zusatz vermindert die Löslichkeit um ca. die Hälfte. In sehr salzsaurem Wasser ist Chlorsilber bekanntlich ziemlich stark löslich. — Ist das flockige Chlorsilber durch längeres Stehenlassen oder kräftiges Schütteln in die körnige (krystalline) Form übergegangen, so ist die Löslichkeit in Wasser nur noch äusserst gering. — Weit geringer unter sonst gleichen Verhältnissen ist die Löslichkeit des *Bromsilbers*. Selbst in siedendem Wasser löste sich nur eine so kleine Menge, dass sie nicht bestimmt werden konnte. Es ist demnach bei sehr exacten Versuchen die Analyse der Bromide zuverlässiger als die der Chloride.

Fr. Ruyssen und E. Varenne [3]) besprechen die Löslichkeit des *Chlorsilbers* in Salzsäure verschiedener Concentration, sowie ferner die Löslichkeit desselben bei Gegenwart anderer Metallchloride. Sie fanden, dass der Löslichkeitscoëfficient des Chlorsilbers in Salzsäure keineswegs constant ist, sondern erheblich variirt, je nachdem man die ursprünglich gewählte Silberlösung allmählich verdünnt oder concentrirt. Die Löslichkeit nimmt indessen mit der Verdünnung der Säure rascher ab, als mit der Concentration der Silberlösung. Durch die Untersuchung anderer Chloride ($PbCl^2$ und Hg^2Cl^2) konnte die allgemeine Gültigkeit des Gesetzes für die betreffenden Chloride dargethan werden. — Chlorblei steigert die Löslichkeit des Chlorsilbers ganz erheblich. Es ergab sich, dass die Löslichkeit eines aus AgCl und $PbCl^2$ gemischten Niederschlags um $^1/_5$ die Summe der Löslichkeiten beider Chloride übertrifft. — Die von den Verff. gegebene Tabelle der Löslichkeit des Chlorsilbers umfasst Lösungen vom Titer 0,44 bis 128 pro mille. — Als praktisch wichtig ist noch hervorzuheben, dass es, um sich bei Ana-

1) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 91.
2) Sill. amer. J. [3] **21**, 220.
3) Compt. rend. **92**, 524; 1459; Bull. soc. chim. **36**, 5.

lysen vor Irrthümern zu bewahren, mehr darauf ankommt, das Silbersalz zu verdünnen, als die Säure.

Beiträge zur *Photochemie des Chlorsilbers* von J. M. Eder und G. Pizzighelli [1]). Die Abhandlung ist im wesentlichen mehr technisch-photographischer Natur und schliesst sich an die im vorigen Bericht [2]) erwähnte Abhandlung über Bromsilber an. Im allgemeinen ist AgCl weniger empfindlich als AgBr; unter sonst gleichen Verhältnissen ist ferner AgCl, welches in einer indifferenten Substanz, z. B. Pyroxylin, vertheilt ist, weniger sensibel als wenn es in eine leicht oxydirbare Masse, z. B. Gelatine, eingebettet ist. Von nicht minder grossem Einfluss erweist sich ferner der Umstand, ob das AgCl mittelst überschüssigen Chlorids oder überschüssigen Silbernitrats dargestellt wurde. Alkalichloride hemmen und Säuren (HCl, HNO^3 u. s. w.) verhindern die Entstehung des sog. »latenten« Lichtbildes, während Ammoniak die Zersetzung im Lichte beschleunigt. Was die Natur des sog. latenten Lichtbildes betrifft, so schliessen Verff. aus dem ganzen chemischen Verhalten, dass es, wie das durch Belichtung erzeugte, sichtbare, geschwärzte Bild, aus Silbersubchlorid bestehe; die Veränderung des AgCl in beiden Fällen ist also nur quantitativ verschieden. Schliesslich besprechen Verff. noch die Solarisations- (d. i. die durch übermässige Belichtung hervorgerufenen) Erscheinungen des Chlorsilbers, ferner die Analogie zwischen dem latenten Chlorsilber- und Bromsilberlichtbild, sowie die für die Entwicklung des latenten Bildes am besten geeigneten Reductionsmittel.

Das Verhalten des *Silberchlorids, -Bromids und Jodids*, sowie verschiedener molekularer Verbindungen derselben unter sich, bei hohen Temperaturen untersuchte G. F. Rodwell [3]). Die Resultate (Bestimmung des Schmelzpunkts, des spez. Gew., der Ausdehnung und der Structur der geschmolzenen Massen) sind in mehreren Tabellen zusammengestellt.

Ueber die Empfindlichkeit trockner *Bromsilberplatten* gegen das Sonnenspectrum. H. W. Vogel [4]). Trockne (Gelatine-) Bromsilberplatten zeigten ein Maximum der Empfindlichkeit im Hellblauen für Licht von $\lambda = 450$, während Collodiumbromsilberplatten sich für Indigo ($\lambda = 430$) am empfindlichsten zeigten. Dieser Unterschied beruht darauf, dass Gelatinplatten die sehr sensible »körnige,

1) Wien. Anz. 1881, 11; Wien. Monatsh. **2**, 33.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 84.
3) R. Soc. Proc. **31**, 291.
4) Berl. Ber. **14**, 1024.

grüne«, während Collodiumplatten die minder empfindliche »pulvrige, weisse« Bromsilbermodifikation enthalten. — Aehnliche Versuche über die Dauer der *Empfindlichkeit des Bromsilbers* nach der Belichtung stellte G. Noël [1]) an.

Künstlich krystallisirtes *Jodsilber* erhielt Aug. Belohoubek [2]) durch Auflösen von feinst vertheiltem, reinem Silber und Jod in conc. Jodwasserstoffsäure bis zur Sättigung und freiwilliges Verdunsten dieser Lösung. Die Krystalle sind hexagonal-hemimorph.

Den *Einfluss* geringer Beimengungen *fremder Körper* auf die *Eigenschaften der Metalle* besprach C. Roberts [3]). **Blei** mit $\frac{1}{3000}$ Sb oxydirt sich in geschmolzenem Zustand weit leichter als ohne Sb; mit $\frac{1}{1000000}$ Cu ist es zur Darstellung von Bleiweiss nicht mehr geeiget. *Gold* mit $\frac{1}{2000}$ Pb ist sehr spröde, mit $\frac{15}{10000}$ Si so weich, dass ein dünner Streifen sich von selbst umbiegt. *Nickel* wird durch Zusatz von $\frac{1}{1000}$ Mg oder $\frac{3}{1000}$ P walz-, schmied- und schweissbar. Ein Mehr- oder Mindergehalt von $\frac{1}{1000000}$ P in *Eisen* verursacht sehr bedeutende Unterschiede in der Widerstandsfähigkeit gegen Bruch.

Roux [4]) beschreibt ein Verfahren zur raschen Bestimmung von *Blei* in *Zinn*, welches zur Verzinnung etc. dienen soll (Fällung der geklärten, von HNO^3 befreiten und nach Vorschrift mit Natriumacetat behandelten Lösung durch Kaliumchromat und Rücktitriren des Ueberschusses von letzterem durch Eisenoxydullösung).

A. E. Haswell [5]) schlägt zur *volumetrischen Bestimmung des Bleis* eine Methode vor, welche mit der Titrirung des Mangans nach Vollhard [6]) viel Aehnlichkeit besitzt. Wird nämlich eine mässig verdünnte, neutrale Bleinitratlösung mit Kaliumpermanganat und einigen Tropfen reiner Kalilauge versetzt und mässig erwärmt, so findet unter Abscheidung eines dunkelbraunen Niederschlags vollständige Entfärbung des Permanganats statt. Die Reaction gelingt ebenso gut bei Anwendung von Ammoniak oder Natriumcarbonat und besonders rasch bei Anwendung von Zinkoxyd. Der Niederschlag besitzt die Formel $5PbO^2 \cdot 2MnO \cdot K^2O$ (resp. ZnO) [7]) und bildet sich nach der Gleichung: $5Pb(NO^3)^2 + 2KMnO^4 + 10KOH = 5PbO^2 \cdot 2MnO \cdot K^2O + 10KNO^3 + 5H^2O$. Während also Bleisuperoxyd

1) Compt. rend. **92**, 1108.
2) C.Bl. [3] **12**, 530; nach Listy chem. **5**, 25.
3) Pogg. Beibl. **5**, 764; nach Polyt. Notizbl. **36**, 260.
4) Bull. soc. chim. **35**, 596.
5) Dingl. pol. J. **241**, 393.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 95.
7) Nur empirische Formel. R.

in neutraler oder stark salpetersaurer Lösung Manganoxydulsalze zu Manganhyperoxyd bez. Uebermangansäure oxydirt, reducirt Bleioxyd in alkalischer Lösung Uebermangansäure. Ganz analog verhält sich bekanntlich PbO^2 resp. PbO gelbem und rothem Blutlaugensalz gegenüber. In neutraler Lösung oxydirt PbO^2 $FeCy^6K^4$ zu $Fe^2Cy^{12}K^6$ während in alkalischer Lösung PbO durch $Fe^2Cy^{12}K^8$ zu PbO^2 oxydirt wird. — Bezüglich der Einzelheiten des Verfahrens muss auf die Abhandlung verwiesen werden. Zahlreiche Beleganalysen beweisen, dass die Methode hinreichende Genauigkeit besitzt. Ohne allen Einfluss auf die direkte Titrirung des Bleis nach dieser Methode sind: die Alkalien, alkal. Erden, Thonerde, Chromoxyd, Zink- und Eisenoxyd, kleine Mengen Silberoxyd; ausgeschlossen sind: die Oxydule des Mn, Fe, Co, Ni. Kupfer ist nur seiner Farbe wegen hinderlich. In der Abhandlung werden einige Vorschriften zur raschen Entfernung der störenden Metalle angegeben.

Nachweis und Bestimmung von Schwefel im *Blei.* F. Wunderlich [1]). (Zersetzung durch concentrirteste Salzsäure und Oxydation des H^2S durch Bromwasser.)

Gang der Analyse des *Hartbleis.* H. Dietrich [2]). Verf. theilt die Zusammensetzung eines Hartbleis aus der k. k. Hütte zu Przibram mit. Gefunden wurden in wägbaren Mengen ausser Pb und Sb: As, Sn, Ag, Cu, Ni, Fe, Zn, S und Bi.

Ueber *Verwendung von Bleiröhren zu Trinkwasserleitungen* von Ritter [3]). Verf. konnte in 5 Liter Moselwasser, welches tropfenweise abfliessend eine (? neue) Bleiröhre passirte, nur äusserst geringe Spuren von Blei nachweisen und gelangte zu denselben Schlussfolgerungen, wie zahlreiche frühere Autoren, nämlich: dass neue, im Innern ungeschützte Bleirohre nur in der ersten Zeit ihres Gebrauchs gefährlich werden können, später aber vollständig unschädlich seien.

Einwirkung des Chlors und der Salzsäure auf *Bleichlorid* [4]). Ausführliche Abhandlung. A. Ditte [5]).

Bleichlorobromid fand M. W. Iles [6]) unter den Produkten eines Bleiofens von Leadville. Es waren farblose bis gelbliche, geschmolzene oder in Nadeln krystallisirte Massen. Die Verbindung ist in heissem Wasser löslich, krystallisirt daraus in Blättchen oder Nadeln

1) Dingl. pol. J. **239**, 382.
2) Dingl. pol. J. **239**, 383.
3) Arch. Pharm. [3] **18**, 59; nach Journ. de Pharm. et de Chem. [5] **2**, 306.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 85.
5) Ann. chim. phys. [5] **22**, 567.
6) Amer. Ch. J. **3**, 52.

schmilzt und sublimirt leicht und ist in allen Beziehungen dem Megabromit, Ag(Cl, Br), Breithaupt's ähnlich.

Ueber die *Jodverbindungen des Bleis* veröffentlichte A. Ditte [1]) eine sehr ausführliche, an theoretischen Betrachtungen reiche Abhandlung. Wir entnehmen derselben nur Folgendes. Durch Auflösen von Jodblei in conc. Jodkaliumlösung oder durch Behandlung von Jodkaliumlösung mit Bleicarbonat erhält man das *Doppelsalz* $PbJ^2 \cdot 2KJ + 4H^2O$; weisse, verwirrte Nadeln, löslich in Jodkaliumlösung, durch Wasser zersetzlich. Die Löslichkeits- und Dissociationsverhältnisse dieses Salzes, sowie aller folgenden Verbindungen, werden ausführlich besprochen. — Das *Bleioxyjodid* $2(PbJ^2 \cdot PbO) + H^2O$, durch Auflösen von $Pb(OH)^2$ in Jodkalium erhalten, bildet schöne farblose, durchsichtige Krystalle. Behandelt man Jodblei mit conc. Kalilauge, so erhält man das *Oxyjodid* $PbJ^2 \cdot 5PbO + 7H^2O$; weisse, perlmutterglänzende Nadeln. — Bringt man Bleisuperoxyd in Jodwasser, so erfolgt Reduction desselben zu PbO, während sich Jodsäure bildet; dagegen reagirt PbO^2 auf Jodkalium unter Bildung von $PbJ^2 \cdot PbO$, also demselben Oxyjodid, welches man durch Lösen von PbO in KJ erhält. — Lässt man die erwähnte Reaction zwischen PbO^2 und KJ sich bei Gegenwart von CO^2 (am besten aus der Luft) oder von einer kleinen Menge $HKCO^3$ vollziehen, so bilden sich nach einigen Tagen kleine, kaum gelbliche Nadeln von der Formel: $PbJ^2 \cdot PbO \cdot K^2CO^3 + 2H^2O$. Sobald indessen die Menge der angewandten CO^2 eine bestimmte Grenze überschreitet, bilden sich goldgelbe, glänzende Blättchen von der Zusammensetzung $2(PbJ^2 \cdot PbO) \cdot 3K^2CO^3 + 2H^2O$. Lässt man einen CO^2-Strom in eine Jodkaliumlösung, welche $Pb(OH)^2$ suspendirt enthält, eintreten, so entsteht das Jodid: $2KJ \cdot PbJ^2 + 4H^2O$ (siehe oben), resp. bei Gegenwart einer genügenden Menge K^2CO^3, das Doppelsalz $PbJ^2 \cdot 2KJ \cdot K^2CO^3 + 3H^2O$. Erhitzt man diese Verbindung in ihrer Mutterlauge, so resultirt endlich *Bleikaliumcarbonat*, $2PbCO^3 \cdot K^2CO^3$, welch' letzteres man auch durch Einwirkung von PbO auf eine gemischte Lösung von K^2CO^3 und KJ erhält. Schliesslich werden noch verschiedene Bildungsweisen der bereits von Berzelius u. A. beschriebenen *blauen* oder *violetten* Blei-Jodverbindungen besprochen. Alle seither aufgestellten Formeln für dieselben sind indessen nicht richtig. Diese Körper sind nicht homogen und haben keine constante Zusammensetzung.

Verbindungen des *Bleijodids* mit den *Alkalijodiden*. A. Ditte [2]).

---

1) Ann. chim. phys. [5] **24**, 226. 2) Compt. rend. **92**, 1341.

— Einwirkung des *Bleisuperoxyds* auf *Alkalijodide.* A. Ditte [1]). (Vergl. auch die vorhergehende Abhandl.)

Die Ausdehnungscoëfficienten des *Bleijodids und Bleisilberjodids*, $AgJ \cdot PbJ^2$, bestimmte G. F. Rodwell [2]).

Die einzige Methode, welche bei der Werthbestimmung des *Bleisuperoxyds* übereinstimmende Resultate gibt, ist nach H. Fleck [3]) die Zersetzung durch Salzsäure, Auffangen des Chlors in Jodkaliumlösung und Titration des ausgeschiedenen Jods. Bestimmt man PbO^2 durch Reduction mittelst $FeSO^4$ und Titriren des überschüssigen Eisenoxyduls, so muss stets auf eine und dieselbe Weise verfahren werden; andernfalles sind die Resultate schwankend.

N. v. Lorenz [4]) untersuchte die Produkte der *Einwirkung von metallischem Blei auf Bleinitratlösung.* Nach längerer Einleitung über die Beobachtungen älterer Autoren (Proust, Berzelius, Chevreuil, Pelligot, Bromeis) sowie über die zuverlässigste Methode der Analyse, beschreibt Verf. nicht weniger als 13 *basische Salze*, welche Er rein darstellen und analysiren konnte. Je nach der Dauer der Einwirkung und der Menge metallischen Bleis entsteht zunächst *basisch salpetersaures Blei*, $Pb(OH)NO^3$; dann bilden sich *Doppelsalze* aus *basisch salpetersaurem und basisch salpetrigsaurem Blei* von stets zunehmendem Gehalt an salpetriger Säure und Bleioxyd, bis schliesslich als Endprodukt der Einwirkung *basisch salpetrigsaures Blei*, $Pb(OH)(NO^2)$, resultirt. Sämmtliche Salze sind bereits bekannt und auch zum grössten Theil auf die nämliche Weise dargestellt worden; indessen ist ihre Zusammensetzung häufig in Folge mangelhafter analytischer Methoden nicht genau den Thatsachen entsprechend angegeben resp. falsch gedeutet worden. So ist z. B. das Bromeis'sche »zweisiebenteluntersalpetersaure Blei« nichts anders als $2Pb(OH)NO^3 + 2Pb(OH)NO^2 + 2PbO + Pb(OH)^2$. In dieser Weise sind fast alle Formeln neu festgestellt oder berichtigt worden. Schliesslich sucht Verf. noch den Bildungsprozess dieser Verbindungen zu erklären und stellt eine Reihe Gleichungen auf, welche den Verlauf der Reaction in bestimmten Phasen allgemein darstellen sollen, deren Bestätigung indessen noch abzuwarten bleibt, bis die bei diesen Vorgängen auftretenden gasförmigen Produkte näher untersucht sind.

Gelegentlich seiner Untersuchungen über die Zersetzung der

---

1) Compt. rend. **93**, 64.
2) R. Soc. Proc. **32**, 540.
3) Berl. Ber. **14**, 855; nach Repert. anal. Ch. 1881, 82; C.Bl. **12**, 252.
4) Wien. Anz. 1881, 187; 267; Wien. Monatsh. **2**, 810.

Metallformiate bei Gegenwart von Wasser (vergl. org. Chemie) erhielt J. Riban [1]) künstlichen *Cerusit*, $PbCO^3$ in sechsseitigen, rhombischen Prismen; Bildungsgleichung: $(HCO^2)^2Pb + H^2O = CO^3Pb + CO^2 + 2H^2$.

Unterschwefelsaures Kalium und **Thallium** sind trimorph. Ersteres krystallisirt in reinem Zustande hexagonal, letzteres monoklin; aus Mischungen aber krystallisiren beide zusammen und zwar monoklin, rhombisch oder hexagonal, je nachdem das Thallium- oder Kaliumsalz vorwiegt. — Versetzt man eine Lösung von unterschwefels. Thallium mit NH^3 so scheiden sich beim Verdunsten monokline Krystalle aus; Formel: $Tl^2S^2O^6 \cdot Tl(OH) + H^2O$. — Ebenso lassen sich isomorphe Mischungen von *Thallium- und Strontiumhyposulfat*, sowie von Kalium-, Thallium- und Strontiumhyposulfat erzeugen; beide bilden rhombische Blättchen. In diesen Mischungen krystallisirt SrS^2O^6 ohne Krystallwasser, während das reine SrS^2O^6 mit $4H^2O$ hexagonal krystallisirt. — *Kaliumthalliumchlorid*, $3KCl \cdot TlCl^3 + 2H^2O$, und *Kaliumindiumchlorid*, $3KCl \cdot InCl^3 + 1\frac{1}{2}H^2O$, krystallisiren beide tetragonal und sind trotz des verschiedenen H^2O-Gehaltes scheinbar isomorph. In der Mischung mit dem Indiumsalz krystallisirt aber das Thalliumsalz ebenfalls mit $1\frac{1}{2}H^2O$. Die Isomorphie erstreckt sich also auf die beiden Salze mit $1\frac{1}{2}H^2O$; indessen ist das Thalliumsalz $3KCl \cdot TlCl^3 + 1\frac{1}{2}H^2O$ bis jetzt noch nicht dargestellt. A. Fock [2]).

Um *reines* **Nickel**, welches in Folge der Occlusion von Sauerstoff spröde ist, geschmeidig zu machen soll man demselben nach J. Garnier [3]) Phosphor oder Phosphornickel zusetzen.

Um kleine Mengen von *Nickel* neben Kobalt nachzuweisen, kocht man die frisch gefällten Oxydulhydrate beider Metalle mit Natronlauge und Jod. NiO bleibt unverändert und kann nach dem Auswaschen der Natronlauge mit Ammoniak- und Salmiaklösung ausgezogen werden, während CoO in Co^2O^3 übergeht und in dem erwähnten Lösungsmittel unlöslich ist. E. Donath und J. Mayrhofer [4]).

Ein dem *Aftonit* ähnliches *nickel*-führendes *Kupfermineral*, $(CuAg)^2(FeNi)^{10}Sb^4S^{17}$, wurde von Angiolo Fumaro [5]) beschrieben und analysirt.

Ueber die *Absorptionsspectra* der **Kobaltsalze**. W. J. Russell [6]).

1) Compt. rend. **93**, 1023.
2) Groth's Z. **6**, 160.
3) Berl. Ber. **14**, 856; Engl. P. 3009 v. 21. Juli 1880.
4) Z. anal. Ch. **20**, 386.
5) Gaz. ch. it. **11**, 187.
6) R. Soc. Proc. **31**, 51; **32**, 258.

Verf. bespricht die Unterschiede der Spectren der Haloidsalze des Kobalts in wässriger einerseits und wasserfreier Lösung andrerseits, sowie die Natur des durch K^2CO^3 oder Na^2CO^3 in Kobaltsalzen hervorgebrachten Niederschlags und ferner die Wirkung der Hitze auf Kobaltphosphat, welches in Phosphorsalz gelöst ist.

Eine von G. Delvaux [1]) vorgeschlagene Methode zur *Trennung von Kobalt und Nickel* gründet sich auf den Umstand, dass Nickeloxyd aus stark ammoniakalischer Lösung bei Luftabschluss durch Kalilauge gefällt wird, während Kobaltoxyd in Lösung bleibt. Es ist wahrscheinlich, dass in der ammoniakalischen Lösung ein Roseokobaltaminsalz vorhanden ist, dessen freie Base in NH^3 sehr löslich ist. Die im Laufe der Analyse in Form von Oxydulverbindungen, aber frei von andern Substanzen erhaltenen Metalle werden durch Behandeln mit salzsäurereichem Königswasser in Lösung gebracht, die Lösung mit NH^3 übersättigt und mit $KMnO^4$ oxydirt. Die Fällung mit Kalilauge ist zu wiederholen. Nickel- und Manganoxydhydrat, welche sich gleichzeitig ausscheiden, werden in bekannter Weise getrennt. Aus der ammoniakalischen Lösung wird Co nach dem Ansäuren mit Essigsäure durch H^2S niedergeschlagen. Das Verfahren ist etwas langwierig, gestattet aber minimale Mengen von Co aufzufinden und zu bestimmen.

Zum *Auflösen von Schwefelkobalt und -Nickel*, wie dieselben häufig bei Analysen erhalten werden, empfiehlt G. Langbein [2]) Salzsäure-Bromlösung und beschreibt eine Spritzflasche für Bromlösung.

Kobalt und Nickel lassen sich durch Zusatz von Mangan oder Ferromangan hämmerbar und geschmeidig machen. Henry Wiggin [3]).

Porumbaru [4]) setzte Seine Untersuchungen über *Kobaltaminsalze* [5]) fort. Durch Erhitzen von saurem oder neutralem Roseokobaltaminpyrophosphat auf 175° erhält man das Phosphat $P^2O^8Co^2(NH^3)^4$ [6]), welches in blauen, rechteckigen Tafeln krystallisirt und bei der Behandlung mit Salzsäure Kobaltchlorid und Luteokobaltchlorid liefert. Die obige Verbindung ist also als *Kobaltidluteokobaltaminphosphat* anzusprechen. — Erhitzt man höher als 175°, bis 225°, so erhält man schön violette Krystalle von *Kobaltoammoniumphosphat*, $CoNH^4PO^4 + H^2O$; gleichzeitig entsteht $1^1/_2$-fach phosphorsaures Ammonium, Ammoniak und Stickstoff. Die Verbindung ist in Salzsäure löslich, ebenso in überschüssigem

1) Compt. rend. **92**, 723.
2) Berl. Ber. **14**, 1583; nach Repert. anal. Ch. 1881, 148.
3) Berl. Ber. **14**, 697; Engl. P. 1058 vom 11. März 1880.
4) Compt. rend. **92**, 342.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 88.
6) Empirische Formel!

Ammoniak; die ammoniakalische, chlorammoniumhaltige Lösung absorbirt Sauerstoff und liefert damit *Oxykobaltaminchlorid und -Phosphat*, welch' letzteres durch Fällen mit Alkohol in Form eines braunen, durch Wasser leicht zersetzlichen Pulvers erhalten wird. Seine Zusammensetzung ist: $P^2O^8 \cdot [Co^2O(NO^3)^{10}]$ und diejenige seines Zersetzungsproduktes mit Wasser: $P^2O^8[Co^2 \cdot (NH^3)^{10}]$ d. i. Reseokobaltaminphosphat. Erhitzt man dieses Reseosalz in geschlossenen Röhren, so entweicht Ammoniak, und es hinterbleibt *Kobaltidroseokobaltaminphosphat* in blauen Krystallen. — Aehnlich verhält sich das *Luteokobaltaminpyrophosphat* beim Erhitzen. — Zur Darstellung von *Luteokobaltaminchlorid* in grösseren Mengen empfiehlt es sich Roseokobaltaminchlorid, Salmiak und Ammoniak in geschlossenen Röhren auf 130° zu erhitzen. Schliesslich bespricht Verf. noch die Werthigkeit der Roseo- und Luteokobaltamingruppe und führt die Gründe an, welche für die Trivalenz derselben sprechen.

S. M. Jörgensen [1]) setzte seine Untersuchung über *Kobaltammoniakverbindungen* fort und beschreibt nun die *Nitratopurpureokobaltsalze*. Ausgangspunkt dieser Reihe von Salzen ist das *Nitratopurpureokobaltnitrat*, $(NO^3)^2 \cdot (Co^2 \cdot 10NH^3) \cdot 4NO^3$, dessen Darstellung (nach einem modificirten Blomstrand'schen Verfahren), Eigenschaften und Reactionen beschrieben werden. Die Bildung erfolgt nach folgender Gleichung: $4Co(NO^3)^2 + 22NH^3 + 2J^2 = \underbrace{(Co^2 \cdot 10NH^3) \cdot J^2, (NO^3)^4}_{\text{Roseosalz.}} + \underbrace{(Co^2 \cdot 12NH^3) \cdot J^2, (NO^3)^4}_{\text{Luteosalz.}}$. Die Luteoverbindung scheidet sich sofort als gelber Niederschlag ab, während die rothe Roseosalzlösung beim Uebersättigen mit HNO^3 ziegelrothes Roseonitrat liefert und letzteres beim Kochen mit conc. HNO^3 in das prachtvoll rothe Nitratonitrat übergeht *(Vorlesungsversuch)*. Durch Kochen mit reinem Wasser, schneller mit Alkalien, wird Nitratopurpureonitrat unter Abscheidung von $Co^2(OH)^6$ zersetzt. In heissem, verdünntem Ammoniak löst es sich auf; diese Lösung scheidet aber beim Uebersättigen mit HNO^3 kein Nitratopurpureonitrat, sondern Roseonitrat aus. Löslichkeit in Wasser von $16^0 = 1:273$. Bezüglich der einzelnen Reactionen des Salzes müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen; es sei hier nur erwähnt, dass dasselbe sich scharf von dem Roseonitrat unterscheidet, nur müssen alle Reactionen mit einer kaltbereiteten, wässrigen Lösung vorgenommen werden, weil in heissbereiteten, schwach salpetersauren

1) J. pr. Ch. [2] **23**, 227.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1878, 99; 1879, 83.
3) J. pr. Ch. [2] **8**, 206.

Lösungen das Nitratopurpureonitrat sich leicht in Roseonitrat umwandelt. Ebenso verhalten sich die übrigen Nitratosalze. — *Nitratopurpureokobaltchlorid,* $(NO^3)^2 \cdot (Co^2, 10NH^3)Cl^4$, kleine, rothe octaëdrische Krystalle; es lässt sich selbst aus salzsaurem, warmem Wasser nicht unverändert umkrystallisiren. Durch Behandlung mit $AgO + H^2O$ erhält man aus diesem Salze nur ein Gemenge von Roseokobaltnitrat und Roseokobalthydrat und nicht Nitratopurpureokobalthydrat; dagegen liefert es mit Ag^2CO^3 *Nitratopurpureokobaltcarbonat.* — *Nitratopurpureokobaltbromid*, $(NO^3)^2 \cdot (Co^2 10NH^3) \cdot Br^4$, rothviolettes Krystallpulver. — *Quecksilberdoppelsalze* werden zwei beschrieben, ein blassrothes Salz von unbekannter Zusammensetzung und ein scharlachrothes: $(NO^3)^2 \cdot (Co^2 \cdot 10NH^3).Cl^4 \cdot 2HgCl^2$; ziemlich breite, schief abgeschnittene Prismen. — *Platindoppelsalz,* $(NO^3)^2 \cdot (Co^2 \cdot 10NH^3)Cl^4 \cdot 2PtCl^4$, zinnoberrothes, krystallines Pulver. — *Nitratopurpureokobaltdithionat,* $(NO^3)^2 \cdot (Co^2 \cdot 10NH^3) \cdot 2S^2O^6 + 2H^2O$, seidenglänzende, schief abgeschnittene, flache Nadeln, welche häufig zu einem X verwachsen sind (Charakteristicum der Nitratopurpureosalze); fast unlöslich in Wasser. — *-Sulfat*, rothe Nadeln mit 2 Mol. H^2O krystallisirend. — *-Chromat*, ockergelber bis ziegelrother Niederschlag, krystallwasserfrei, fast unlöslich in Wasser. Die Verbindung verbrennt vor der Lampe unter Funkensprühen. — *-Dichromat,* $(NO^3)^2 \cdot (Co^2 \cdot 10NH^3) \cdot 2Cr^2O^7 + 2H^2O$, orangerother, krystalliner Niederschlag, ebenfalls verbrennlich. — *Nitratopurpureokobalt-Diaminkobaltnitrit*, $(NO^3)^2 (Co^2 \cdot 10NH^3) \cdot 2[(NO^2)^8(Co^2 \cdot 4NH^3)]$, orangerothe, rhomboïdale, mikroskopische Blätter; sehr schwer löslich. — *Nitratopurpureokobaltoxalat,* rothe krystallwasserfreie, lange Nadeln. — Im Verlaufe der Abhandlung werden eine Reihe unrichtiger Angaben älterer Autoren (besonders von Gibbs) corrigirt; die Ursache dieser Fehlschlüsse war der bisher nicht beachtete Uebergang der Purpureosalze in Roseosalze, wenn die schwachsauren Lösungen der ersteren erwärmt werden. Schliesslich bespricht Verf. noch in einem Nachtrage die wichtigste *Reaction der Roseokobaltsalze,* nämlich Fällung durch Natriumpyrophosphat, ausführlicher und kritisirt die älteren Angaben von Gibbs [1]) und Braun [2]) ebenso wie die Darstellung und Eigenschaften verschiedener Purpureo-Quecksilberdoppelsalze nach Carstanjen [3]) und Gibbs [4]).

---

1) Untersuch. über ammon. Kobaltverbindungen, Göttingen 1862, 26.
2) Proceed. Amer. Acad. **11**, 6.
3) Ueber Ammoniakkobaltverbindungen Berlin 1861, 10.
4) Proceed. Amer. Acad. **10**, 33.

A. Beardsley [1]) fand in einem zufällig zertrümmerten Block von grauem Gusseisen **Eisen***krystalle* (Oktaëder von 1/2 Zoll Durchmesser), welche 93,50 % Fe, 3,11 % C und 1,35 % Si enthielten.

Wie E. Ramann [2]) mittheilt, zersetzt fein vertheiltes, durch Wasserstoff *reducirtes Eisen* siedendes Wasser ziemlich rasch, 10 gr Fe lieferten 12 cc H in 1 Stunde. Bei tagelangem Kochen werden die Wände des Glaskolbens stark angegriffen (durch mechanische oder chemische Einwirkung?). Verf. macht weiter einige Bemerkungen bezüglich der *Amalgamirung des Eisens* [3]). Es scheint dabei ein krystallisirtes Amalgam gebildet zu werden, dessen Zusammensetzung Fe^2Hg^3 (resp. $FeHg^2$ nach Joules älteren Versuchen) entsprechen dürfte.

Nach Varenne's [4]) Hypothese zur Erklärung der *Passivität des Eisens* soll eine dem letzteren adhärirende Gasschichte (N^2O^3 oder NO) den schützenden Ueberzug bilden, während E. Ramann [5]), gestützt auf zahlreiche Versuche, behauptet, dass die Ursache der Passivität des Eisens stets ein *Ueberzug von Eisenoxyduloxyd* ist, welcher in verdünnter HNO^3 leicht, dagegen in conc. HNO^3 fast unlöslich ist. Der F^3O^4-Ueberzug kann entstehen 1) durch Erhitzen des Eisens bei Luftzutritt; 2) durch Oxydation in Folge galv. Ströme; 3) durch chemische Einwirkungen. Untersucht wurden: Salpetersäure, Lösungen von Silber-, Ammonium-, Eisen-, Aluminium-, Kobalt- und Nickelnitrat, welche alle Passivität des Eisens hervorrufen können. Die Reactionen, welche bei der Behandlung des Fe mit jenen Lösungen stattfinden, werden ausführlicher besprochen und schliesslich eine weitere Untersuchung der Passivität der Metalle in Aussicht gestellt.

Die *Entphosphorung des Roheisens* will Julian Denby [6]) durch Einblasen reducirender Gase (Kohlenoxyd aus Gichtgasen und Ammoniak aus Theerwasser) in das geschmolzene Eisen bewirken, wodurch der Phosphor als PH^3 resp. P sich verflüchtigen soll.

R. Sidney Marsden [7]) berichtet über die Theorien der *Umwandlung des Stabeisens in Stahl durch Cementation.*

Eisen- und Stahldraht wird ausserordentlich spröde und brüchig, nachdem er kurze Zeit in H^2SO^4 oder HCl getaucht worden ist. Nach W. Johnson [8]) wird diese Veränderung durch die Absorption von *Wasserstoffgas* bedingt.

---

1) Groth's Z. **5**, 615.
2) Berl. Ber. **14**, 1433.
3) vgl. auch Jahresb. f. r. Ch. 1876, 79.
4) Compt. rend. **79**, 783; vgl. auch Jahresb. f. r. Ch. 1874, 107; 1880, 88.
5) Berl. Ber. **14**, 1430.
6) Berl. Ber. **14**, 382.
7) Ch. Soc. J. 1881, 149.
8) C.Bl. **12**, 777.

Ueber die *Festigkeit des Eisens und Stahls* bei Temperaturen unter 0° berichtet F. Gautier[1]) im Génie civil, 1881. pag. 481.

Raoul Pictet[2]) untersuchte den Einfluss, welchen der Gehalt der verschiedenen *Stahl*sorten an Kohle auf deren *Magnetisirung* und remanenten Magnetismus ausübt. Englischer, kohlenarmer Stahl gab die besten Magnete.

Ein *Eisen* mit 12 und mehr Procenten *Silicium* wird von H. Uelsmann[3]) dargestellt und als säurebeständig empfohlen.

Die Erzeugung eines blasenfreien *Stahls* durch Zusatz von *Ferrosilicium und Ferromangan*, sowie die *Entphosphorung des Roheisens* beim Bessemerprozess durch Anwendung eines stark basischen Ofenmaterials und Erzeugung einer sehr basischen Schlacke wird im C.Bl. **12**, 430—432 besprochen.

J. Rousse[4]) empfiehlt das Zink der Bunsen'schen Batterie durch 85%iges *Ferromangan*[5]) zu ersetzen. Um sehr kräftige Ströme zu erzielen, taucht man die Kohle in conc. HNO^3; handelt es sich zugleich um möglichste Geruchlosigkeit, so benutzt man eine Lösung von $KMnO^4$ zur Depolarisation. Die Mangansalze sind leicht zu regeneriren.

Eisen, *Stahl*, *Kupfer* und seine Legirungen lassen sich mit *Nickel*, *Kobalt* und deren Legirungen zusammenschweissen, wenn man für vollkommenen Abschluss der Luft von den reinen, zusammenzuschweissenden Flächen sorgt. Verschiedene Mittel durch welche dieser Zweck erreicht werden soll, sind Th. Fleitmann[6]) patentirt worden.

F. Fouqué und Michel Levy[7]) berichten über die künstliche Darstellung von *Meteoriten*. Es gelang Ihnen, sowohl feldspathfreie, nur aus Kieselsäure, Magnesia und Eisenoxydul bestehende als auch feldspathhaltige Meteorite darzustellen; erstere enthalten Peridot, Enstatit, Eisenoxydul und Pyroxen, letztere Anorthit, Pyroxen und Enstatit oder Peridot.

Auf verschiedene Abhandlungen von Aristides Brezina[8]) über *Eisenmeteorite* kann hier nur verwiesen werden, da dieselben nur mineralogisch Interessantes enthalten.

---

1) Dingl. pol. J. **242**, 288.
2) Arch. sc. ph. nat. [3] **6**, 113.
3) Berl. Ber. **14**, 382; D. R.P. 12464 vom 15. Juni 1880; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1878, 100.
4) Compt. rend. **92**, 546.
5) Zu beziehen durch die Usine à Terre-Noire près de St. Etienne, Loire.
6) Berl. Ber. **14**, 856; D. R.P. 13804 vom 8. Juni 1880.
7) Compt. rend. **93**, 674.
8) Wien. Anz. 1881, 82; 103; 170 und 171.

Ein im Lexington Co., S. Carolina, aufgefundenes Stück *Meteoreisen* wurde von C. U. Shepard [1]) beschrieben und analysirt (92,4 % Fe, 6,1 % Ni, 0,93 % Ni, P und Sn Spuren). Ein zweites Stück von unbekanntem Fundorte besass ähnliche Zusammensetzung.

In einem zu Catania gefallenen Staube konnte O Silvestri [2]) sowohl *metallisches Fe* als auch *Magneteisen* neben organischen Substanzen nachweisen. Er hält diesen Staub für kosmischen und nicht vulkanischen Ursprungs, welcher Ansicht indessen A. v. Lasaulx [3]) entgegentritt, indem Er annimmt, dass das metallische Eisen ebensowohl das Produkt der Reduction aus seinen Oxyden unter dem Einfluss der org. Substanz sein kann.

Ueber den *Wasserstoff- und Stickstoffgehalt im Eisen und Stahl* [4]). F. C. G. Müller [5]). Ausführliche Abhandlung.

Zur Bestimmung des *Phosphors in Eisen und Stahl.* Kritische Prüfung der Molybdänmethode von Ed. Agthe [6]).

Ira Remsen [7]) studirte das *Verhalten* des *Eisens gegen Stickstoff* und gelangte zu dem Resultat, dass wenn fein vertheiltes, durch H reducirtes Eisen zusammen mit stickstofffreien organischen Substanzen und met. Na in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt wird, sich leicht *Cyanide* bilden. Die von Jacobsen [8]) vorgeschlagene Modification der Lasaigne'schen Reaction für den Fall gleichzeitiger Anwesenheit von S und N in organischen Verbindungen würde demnach nur unter bestimmten Vorsichtsmassregeln anzuwenden sein.

In gesinterten oder geschmolzenen Felsmassen, welche nach einem Brande in den Kohlengruben von Commentry gefunden wurden, entdeckte E. Maillard [9]) ein metallisch-graues, stahlhartes, magnetisches, in vierseitigen, quadratischen Prismen krystallisirendes *Eisenphosphoret* P^2Fe^7, identisch mit Rose's meteoritischen *Rhabdit.* Von weiteren krystallisirten Produkten fanden sich künstlicher *Anorthit und Pyroxen.*

Nach H. Hager [10]) kann das Gelatiniren der *dialysirten Eisenflüssigkeit*, ausser durch zu weit getriebene Dialyse, auch durch Berührung mit ammonhaltiger Luft verursacht werden.

Um *Eisenoxydul* neben Eisenoxyd, organischen Säuren und

---

1) Sill. amer. J. [3] **21,** 117; **22,** 119.
2) Groth's Z. **5,** 506; nach Reale Acad. dei Lincei **4,** maggio 1880.
3) Groth's Z. **5,** 507.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 85.
5) Berl. Ber. **14,** 6.
6) Dingl. pol. J. **242,** 133.
7) Amer. Ch. J. **3,** 134.
8) Berl. Ber. **12,** 2316.
9) Compt. rend. **92,** 933.
10) C.Bl. **12,** 9 nach Pharm. Cenltrah. **21,** 387.

Zucker zu bestimmen, fügt man zu der schwach sauren Lösung desselben $C^2O^4K^2$ im Ueberschuss und dann $AgNO^3$, worauf die dem FeO entsprechende Menge Silber metallisch niederfällt (2FeO $+ AgO = F^2O^3 + Ag$). Man fügt Weinsäure zu, um die Fällung des F^2O^3 durch NH^3 zu verhindern und dann überschüssiges Ammoniak, nebst ein wenig Salmiaklösung. Das Silber wird mit sehr verdünnter, salmiakhaltiger Ammonlösung ausgewaschen. Chloride wirken nicht störend, erfordern aber eine bedeutende Menge $AgNO^3$. J. M. Eder [1]).

Ueber die Löslichkeit des *Eisenbicarbonats* in Wasser bei verschiedenen Temperaturen, sowie über den Einfluss einiger fremder Salze (Alkalicarbonate und -Bicarbonate, Erdalkalicarbonate, Chloride und Sulfate) auf die Eisenbicarbonatlösung bespricht J. Ville [2]).

Zur Titration der *Superoxyde und Hypochlorite* empfiehlt A. Terreil [3]) eine Lösung von Ferrosulfat in Schwefelsäure.

Zur *Bestimmung des Eisenoxyds* in Eisenerzen empfiehlt L. Pszczolka [4]) die Titrirung mit Natriumthiosulfat und Jodkalium.

Dufrenit (phosphorsaures Eisenoxyd) von Rockbridge Co., Va.; Analyse und Beschreibung von J. L. Campbell [5]).

Analysen des *Jarosits* ($K^2Fe^6S^4O^{22} + 6H^2O$). G. A. König [6]).

Eine ausführliche Abhandlung von A. Descamps [7]) über *Doppelcyanüre des* **Mangans**, *Kobalts und Chroms*, welche z. Th. in diesen Berichten bereits [8]) erwähnt wurden, entnehmen wir folgende Mittheilungen: Darstellung und Eigenschaften des *Kaliummanganocyanürs*, MnK^4Cy^6 [9]). — *Manganocyanwasserstoffsäure*, wässrige, farblose, leicht zersetzliche Lösung, welche durch Zersetzung von Manganocyanblei mit H^2S erhalten wird. Durch vorsichtiges Eindampfen im Vacuum erhält man Krystalle der Säure. — *Kaliumferromanganocyanür* wird durch Digestion einer Lösung von Ferrocyanmangan mit conc. KCy-Lösung erhalten; grüne, krystalline, an feuchter Luft leicht zersetzliche Blättchen. — *Kaliummanganocyanür-Chlorkalium*, kleine, blaue Krystalle. — *Natriummanganocyanür*, tiefblaue Krystalle, wird wie das Kaliumsalz dargestellt. Ferner werden noch das *Barium-*, *Bariumkalium-*, *Strontium- und Calciumdoppelsalz* beschrieben. Alle diese Salze besitzen die charakteristische blaue Farbe des Kaliummanganocyanürs; in

1) C.Bl. **12**, 469; nach Z. d. österr. A.-V.; Pharm. Centralh. **22**, 201.
2) Compt. rend. **93**, 443.
3) Bull. soc. chim. **35**, 551.
4) Dingl. pol. J. **242**, 435.
5) Sill. amer. J. [3] **22**, 65.
6) Amer. Ch. J. **2**, 375.
7) Ann. chim. phys. [5] **24**, 178.
8) Jahresb. f. r. Ch. 1878, 100; 1879, 82.
9) Fehlt Angabe über H^2O-Gehalt. Ref.

wässriger Lösung sind sie leicht zersetzlich und werden am besten bei Luftabschluss in Alkohol aufbewahrt. — *Kaliumkobaltocyanür* (bereits beschrieben), *Barium- und Strontiumkobaltocyanür* bilden dunkel amethystfarbige Blättchen und sind leicht zersetzlich. Die wasserfreien [1]) Salze sind roth. Analog der Manganverbindung vermögen sie mit Ferrocyankalium Doppelsalze zu bilden. — Die Angaben A. D.'s über *Kaliumchromocyanür* stehen mit denen Moissan's (vergl. oben) im Widerspruch. Ersterer beschreibt diese Verbindung, ebenso wie das entsprechende *Barium- und Strontiumsalz*, als blaue Krystalle, letzterer will sie in Form von hellgelben, grossen Krystallen erhalten haben.

Penwithit, $MnSiO^3 + 2H^2O$, findet sich in Begleitung von Quarz und Rhodochrosit bei Penwith in West-Cornwall. J. H. Collins [2]).

Jul. Post [3]) setzte Seine Untersuchungen über die *Zusammensetzung des Weldonschlammes* fort und brachte weitere Beweise dafür, dass in dem fertigen Schlamm sich *keine* Verbindungen des MnO^2 (als »*manganige Säure*« angenommen) mit CaO nach festen stöchiometrischen Verhältnissen finden, sondern dass die Menge der Basis für 1 Mol. MnO^2 schwankt. Der ganze Streit zwischen Lunge-Weldon und Post dreht sich haupsächlich um die *Menge* der im Weldonschlamm mit MnO^2 verbundenen Basis, da hinsichtlich der sauren Natur des MnO^2 überhaupt die Gegner einig sind. Schliesslich spricht Verf., entgegen der Meinung Weldon's, die Ansicht aus, dass es unnöthig sei, die Luft in das $Mn(OH)^2$ einzupressen; es genüge, dasselbe in feiner Vertheilung der Luft auszusetzen, wodurch die Oxydation ohne unnütze Kraftverschwendung bewirkt werde.

Kaliumpermanganat ist ein kräftiges Antidot gegen Schlangengift. De Lacerda [5]).

Nach Clemens Zimmermann [6]) lässt sich *Eisen* mit *Kaliumpermanganat* auch in chlorwasserstoffsaurer Lösung titriren, wenn man der zu titrirenden Flüssigkeit Manganchlorür, oder besser Mangansulfat zusetzt. Zahlreiche Beleganalysen zeigen, dass unter Einhaltung dieser Vorsichtsmassregel ebenso genaue Resultate erhalten werden, als beim Titriren in schwefelsaurer Lösung. Die Titration der *Uranoxydulsalze* in HCl-Lösung wird in derselben Weise ausgeführt, wie die der Ferrosalze. — Dem gegenüber sucht

1) Bei keinem der erwähnten Salze findet sich eine Angabe über den Wassergehalt. Ref.
2) Groth's Z. **5**, 623.
3) Berl. Ber. **14**, 2061.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1879, 93; 1880, 97.
5) Compt. rend. **93**, 466.
6) Berl. Ber. **14**, 779.

sich F. Kessler [1]) das Recht der Priorität zu wahren, indem Er auf Seine Abhandlung: »Ueber einige Fälle der inducirten Sauerstoffübertragung« in Pogg. Ann. **118**, 48 aufmerksam macht.

Zur Bestimmung von **Chrom** in Eisen und Stahl löst J. O. Arnold [2]) das Eisen in concentrirter Salzsäure auf und schmilzt den gesammten Trockenrückstand mit Soda und Salpeter. Mangan, Silicium und Chrom gehen als Säuren in Lösung; durch Zusatz von etwas Alkohol wird die Mangansäure zerstört, hierauf die Kieselsäure durch Eindampfen mit HCl abgeschieden und die gleichzeitig in Chromchlorid übergeführte Chromsäure durch Ammoniak gefällt.

Chrom und Mangan lassen sich neben Eisenoxyd und Thonerde durch Titration mit Kaliumpermanganat in stark alkalischer, heisser Lösung bestimmen. Ed. Donath [3]). Vorläufige Mittheilung (vergl. auch vol. Best. des Bleis pag. 78).

Durch Zersetzung einer warmen, concentrirten Lösung von Kalium- oder Ammoniumtrichromat durch Bromwasserstoffsäure und Krystallisation bei 0° erhielt Varenne [4]) schöne violette Kubooctaëder von *Chrombromid*, $Cr^2Br^6 + 16H^2O$. Bei 110° verliert dieses Salz sein Wasser und wird grün, bei 200° geht es allmählich in Oxybromid und schliesslich in reines Oxyd über. Seine Lösung in Wasser ist grün.

H. Moissan [5]) nahm die Untersuchungen von Peligot [6]) und Möberg [7]) über *Chromoxydulverbindungen*, über welche seither kaum weitere Mittheilungen gemacht worden waren, wieder auf. Verf. bespricht zunächst die Methoden P.'s und M.'s zur Darstellung des *Chromchlorürs* und theilt die von Ihm aufgefundenen Darstellungsweisen mit. Durch Erhitzen von Chrom (nach Deville dargestellt) in einem Strom trocknen HCl-Gases bis zur Rothgluth oder am besten durch Reduction von Cr^2Cl^6 mittelst Salmiakdämpfen bei Rothgluth in einer Porzellanretorte oder böhmischen Glasröhre, erhält man weisses, krystallisirtes Chromchlorür, im letzteren Fall in Pseudomorphosen nach Chromchlorid. Das Chlorür löst sich bei Luftabschluss in Wasser mit schön blauer Farbe. — Reducirt man Chromchlorid durch nascirenden Wasserstoff (aus Zn + HCl) und fällt, stets unter sorgfältigem Luftabschluss, diese Lösung durch eine concentrirte Natriumacetatlösung, so erhält man rothes *Chromoxydulacetat*, welches durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt wird.

1) Berl. Ber. **14**, 1258.
2) C.Bl. **12**, 87.
3) Berl. Ber. **14**, 982.
4) Compt. rend. **93**, 727.
5) Compt. rend. **92**, 792; 1051; **93**, 1079.
6) Ann. chim. phys. [3] **12**, 528.
7) J. pr. Ch. [1] **43**, 114.

Aus der schwefelsauren Lösung erhält man prachtvolle, *blaue* Krystalle von *Chromvitriol*, $CrSO^4 + 7H^2O$, welches Salz mit den übrigen 7-fach gewässerten Vitriolen isomorph ist. Seine Lösungen, ebenso wie die der übrigen Chromoxydulsalze, absorbiren Sauerstoff sehr rasch und wirken sehr kräftig reducirend. — Wendet man zur Zersetzung des Acetats concentrirte Schwefelsäure an, so erhält man ein *weisses* Sulfat mit wahrscheinlich nur 5 oder 1 Mol. H^2O. — *Chrombromür* wird erhalten: 1) durch Reduction von Cr^2Br^6, 2) durch Einwirkung von HBr auf Chrommetall und 3) durch Einwirkung von Bromdämpfen auf überschüssiges Chrommetall in einer Stickstoffatmosphäre. Weisse, zusammenziehend schmeckende Masse, in Wasser mit blauer Farbe löslich. Mit wenig Wasser entsteht unter Erwärmung ein Hydrat. — *Chromjodür* wird auf dieselbe Weise erhalten wie das Bromür; graue Masse. Erwähnt sei noch, dass reines Chromchlorid sich in Wasser, welches eine Spur $CrBr^2$ oder CrJ^2 enthält, ebenso leicht löst als in $CrCl^2$-haltigem, ebenso verhalten sich Chrombromid und -Jodid. — *Chromoxyduloxalat* erhält man durch Zersetzen des Acetats mit $C^2O^4H^2$ in der Siedhitze; es ist ein gelbes, krystallines Pulver und das beständigste der Chromoxydulsalze. Im Wasserstoffstrom auf 440° oder in geschlossenen Gefässen erhitzt, liefert es leicht lösliches Chromoxyd; im Schwefelwasserstoffstrom erhitzt geht es in schwarzes Chromsulfür über. — *Kaliumchromcyanür*, $CrCy^6K^4$, am einfachsten aus Chromchlorür oder Acetat durch doppelte Umsetzung erhalten, bildet grosse, glasglänzende, hellgelbe, sehr beständige Krystalle. Durch Alkalien und Schwefelalkalien kann Chrom in diesem Salze nicht nachgewiesen werden. Die Verbindung scheint mit dem von Berzelius[1]) und Fresenius-Haidlen[2]) dargestellten Doppelcyanür identisch zu sein, indessen verschieden von Descamps' Salz (vgl. pag. 90).

Im Meteoreisen von Cohahuila (Mexiko) fand Lawrence Smith[3]) schwarze, körnige Massen von der Zusammensetzung des *Chromits* $FeO \cdot Cr^2O^3$. (Vergl. *Daubréelith* $Cr^2S^3 \cdot FeS$)[4]).

Nach einem Vorschlage von H. N. Morse und W. C. Day[5]) bestimmt man *Chrom* im Chromeisenstein am einfachsten durch Schmelzen des fein gepulverten Erzes mit Aetzkali bei Luftzutritt in einem Eisentiegel, Reduction der entstandenen Chromsäure und Fällung des $Cr^2(OH)^6$.

---

1) Berz. Jahresber. **25**, 307.
2) Ann. Ch. **48**, 135.
3) Sill. amer. J. [3] **21**, 461; Compt. rend. **92**, 991.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 103.
5) Amer. Ch. J. **3**, 163.

Durch Dialyse der Lösungen neutraler *violetter Chromsalze* konnte G. Doyer van Cleeff [1]) nachweisen, dass dieselben beim Lösen in Wasser sich in saure und basische Salze dissociiren. Diese Dissociation nimmt in heissen Lösungen bedeutend zu und ist nach Verf.'s Ansicht die *Ursache des Farbenwechsels violetter Chromlösungen* beim Kochen. Zusatz eines Alkalis bewirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur Grünfärbung, weil dadurch die Neigung des neutralen Salzes sich zu dissociiren noch verstärkt wird. — In einer zweiten Abhandlung [2]) bespricht Verf. den Einfluss der Temperatur und der Dauer des Erhitzens auf den *Wasserverlust einiger Chromoxydsalze.* Aus den Versuchen geht hervor, dass zwischen der Bindung der einzelnen Wassermoleküle ein merklicher Unterschied *nicht* herrscht, und dass demnach die Auffassung, nach welcher die *grünen* Chromoxydsalze 6 Mol. Constitutionswasser enthalten sollten, oder m. a. W. die Ursache der Farbenveränderung der Chromoxydsalze einfach nur in einer Veränderung des Wassergehalts derselben zu suchen sei, unrichtig ist. Die oben ausgesprochene Ansicht des Verf.'s, welche im Wesentlichen bereits von Krüger [3]) und Siewert [4]) ausgesprochen resp. näher geprüft wurde, gewinnt dadurch noch mehr an Wahrscheinlichkeit.

Oxalsaures Chrombarium, bereits von Rees-Reece [5]) in der violetten Modifikation mit 12 und mit 18 Krystallwasser dargestellt, wurde von F. W. Clarke und E. A. Kebler [6]) in einer grünen Modification erhalten. Das Salz $C^{12}O^{24}Cr^2Ba^3 + 12H^2O$ bildet tiefdunkelgrüne, $C^{12}O^{24}Cr^2Ba^3 + 6$ oder ? $7 H^2O$ [7]) hellergrüne, seidenglänzende Nadeln. — In einer weiteren Abhandlung theilt F. W. Clarke [8]) die Bedingungen mit, unter welchen man beide Salze erhält und beschreibt die entsprechenden, ebenfalls grünen *Chromstrontiumsalze.* Ferner wurde *oxalsaures Chromstrontiumkalium,* $C^{12}O^{24}Cr^2Sr^2K^2 + 12H^2O$, und *Chrombariumkalium,* $C^{12}O^{24}Cr^2Ba^2K^2 + 6H^2O$, dargestellt. Ersteres bildet dunkelgrüne, fast schwarze krystalline Krusten, letzteres blass blaugrüne Nadeln. — Was nun die Constitution dieser Doppelsalze betrifft, so fasst Verf. dieselben als Salze des als schwache Säure zu betrachtenden oxalsauren Chroms,

1) J. pr. Ch. [2] **28**, 58.
2) J. pr. Ch. [2] **28**, 69.
3) Pogg. Ann. [1] **61**, 218.
4) Ann. Ch. **126**, 86.
5) Compt. rend. **21**, 1116.
6) Berl. Ber. **14**, 36.
7) **Bezüglich des H^2O-Gehaltes scheint ein Irrthum unterlaufen zu sein; in der ersten Abhandlung (6.) ist $7H^2O$, in der zweiten (8.) $6H^2O$ als richtig angegeben. Ref.**
8) Amer. Ch. J. **3**, 197; C.Bl. **12**, 644; Berl. Ber. **14**, 1639.

$(H \cdot C^2O^4)^3 \cdot Cr^2 \cdot (C^2O^4 \cdot H)^3$, auf. Es gelang indessen nicht diese Verbindung zu isoliren; ebenso blieben Versuche, weitere analoge Chromdoppelsalze darzustellen, völlig erfolglos.

Die Untersuchungen Jörgensen's [1]) über *Chromammoniakverbindungen* wurden von O. F. Christensen [2]) fortgesetzt. Durch Behandlung von Chloropurpureochromchlorid mit feuchtem Silberoxyd erhält man eine tiefrothe Auflösung von *Roseochromhydrat*, welche sich bei längerem Stehen oder sofort beim Erwärmen zu Chromoxydhydrat und Ammoniak zersetzt. Durch Neutralisation der Basis mit verdünnten Säuren und freiwilliges Verdunsten in starkem Luftzug erhält man die betreffenden Salze. *Roseochromchlorid*, $Cr^2 \cdot 10(NH^3) \cdot Cl^6 + 2H^2O$, krystallinisches, orangerothes, in kaltem Wasser leicht lösliches Salz, welchem Silbernitrat schon in der Kälte *alles* Chlor entzieht (Unterschied von Chloropurpureochromchlorid). *-Bromid und- Jodid* sind gelbe Krystallpulver mit 2 Mol. Krystallwasser. Diese Salze, ebenso wie die folgenden, zeigen die grösste Analogie mit den entsprechenden Kobaltverbindungen; sie sind indessen, mit Ausnahme Doppelcyanide, weniger beständig. Ihr Verhalten gegen zahlreiche Reagentien wird ausführlich besprochen, und es werden ferner noch folgende Salze beschrieben: *-Sulfat*, $Cr^2 \cdot 10NH^3 \cdot (SO^4)^3 + 5H^2O$; das Salz fällt zuerst ölig aus, krystallisirt aber rasch in mikroskopischen, quadratischen Prismen. *-Nitrat*, $Cr^2 \cdot (10NH^3) \cdot (NO^3)^6 + 2H^2O$; gelbroth, verpufft beim Erhitzen. — *Roseochrom-Platinbromid*, $Cr^2 \cdot (10NH^3) \cdot Br^6 \cdot 2PtBr^4 + 4H^2O$, dunkelrothbrauner, krystallinischer Niederschlag. *-Sulfatoplatinchlorid*, $Cr^2 \cdot (10NH^3) \cdot (SO^4)^2Cl^2PtCl^4$; schöne, goldglänzende Krystalle, in Wasser schwer löslich. Ganz analog ist das *Sulfatoplatinbromid* zusammengesetzt. — *Roseochrom-Quecksilberchlorid*, $Cr^2(10NH^3)Cl^6 \cdot 6HgCl^2 + 4H^2O$, blassgelbrothe, sehr feine Nadeln. — *Roseochrombromochromat*, $Cr^2 \cdot (10NH^3) \cdot Br^2(CrO^4)^2$, rothbraune, mikroskopische, rectanguläre Prismen oder lange Nadeln. — Die *Doppelcyanide* erhält man durch Umsetzung des reinen Roseochromchlorids mit den entsprechenden Kaliumdoppelcyaniden. — *Roseochromferridcyanid*, $Cr^2(10NH^3) \cdot Fe^2Cy^{12} + 3H^2O$; rothe, augitische, mikroskopische Prismen; wird bei 150° völlig zersetzt. — *Roseochromkobaltidcyanid*, *Roseokobaltchromidcyanid und Roseochromchromidcyanid* sind analog zusammengesetzt. Alle diese Cyanide sind sowohl unter sich, als auch mit den entsprechenden Roseokobaltdoppelcyaniden isomorph. — Zur Darstellung von *Chloro-*

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 94. 2) J. pr. Ch. [2] **23**, **26**; 54; **24**, 74.

purpureochromchlorid [1]) hat man nicht nöthig Chromchlorür erst in Substanz darzustellen, sondern man kann jene blaue Lösung benutzen, welche man bei der Reduktion von $K^2Cr^2O^7$ zunächst durch Alkohol und Salzsäure und hierauf durch Zn + HCl erhält. Die Darstellung des Purpureochlorids gelingt auf diese Weise ohne Schwierigkeiten (35 gr aus ca 40 gr $K^2Cr^2O^7$). — Die den Xanthokobaltsalzen analogen *Xanthochromverbindungen* hat O. T. C. ebenfalls dargestellt. Man gewinnt sie in derselben Weise wie die Kobaltsalze durch Behandlung der Roseosalze mit KNO^2 und verdünnter HNO^3. Direct aus den Purpureosalzen d. h. aus kaltgesättigten Lösungen derselben lassen sich die Xanthosalze nicht darstellen; es ist unumgänglich nothwendig die Roseosalze als Zwischenglieder zu benutzen. Man führt deshalb die Purpureosalze durch Kochen mit Wasser und etwas HNO^3 zuerst in Roseosalze über. *Xanthochromchlorid,* $(NO^2)^2 \cdot (Cr^2 10NH^3) \cdot Cl^4$, gelbes krystallines Pulver; die wässrige Lösung zersetzt sich, wie viele der Chromammoniakverbindungen, im diffusen Tageslicht oder beim Kochen. Säuren gegenüber ist das Salz ziemlich unbeständig, gegen Alkalien ist es beständiger. Durch Behandlung mit KBr resp. KJ geht das Chlorid in das ganz analog zusammengesetzte *Bromid* resp. *Jodid* über. Das Verhalten dieser Salze gegen zahlreiche Reagentien wird ausführlich beschrieben. In ähnlicher Weise wie das Bromid und Jodid erhält man noch viele andere Salze durch doppelte Umsetzung aus dem Chlorid. Es sind meist schön gelbe, krystalline Pulver und in Wasser ziemlich schwer löslich. Beschrieben werden *Xanthochromnitrat* (wasserfrei); *-Sulfat* (+ $2H^2O$); *-Dithionat* (+ $2H^2O$; in kaltem Wasser unlöslich, charakteristische Reaction); *-Chromat* und *-Bichromat* (beide wasserfrei); *-Chloroplatinat* (wasserfrei, mikroskopische, charakteristisch gezahnte Prismen); *-Quecksilberchlorid* (+ $4HgCl^2$, krystallwasserfrei); *-Carbonat* (leicht löslich in Wasser). *Xanthochromhydrat*, aus dem Chlorid durch Zersetzung mit feuchtem Silberoxyd erhalten, bildet eine stark alkalische Lösung, welche Metalloxyde fällt und durch Neutralisation mit verdünnten Säuren die entsprechenden Salze liefert. — In den Xanthochromverbindungen ist die (NO^2)-Gruppe schwächer gebunden als in den Kobaltsalzen; im übrigen herrscht, sowohl was die Reactionen, als auch was Farbe und Krystallform der einzelnen Salze betrifft, zwischen beiden Reihen von Verbindungen die vollkommenste Analogie.

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 94.

Fügt man zu einer concentrirten, salpetersauren Lösung von *Ammoniumtrichromat* bei mässiger Wärme Fluorwasserstoffsäure und lässt die Flüssigkeit krystallisiren, so erhält man lebhaft rothe Nadeln von *fluorchromsauren Ammonium*. Die Verbindung wird durch Wasser augenblicklich zersetzt, mit Säuren entwickelt sie HFl und beim Erhitzen bleibt Chromoxyd zurück. Glas wird sowohl durch das feste, als auch durch das gelöste Salz stark zerfressen. L. Varenne [1]). Bezüglich der Ansichten des Verf.'s über die Constitution dieser und ähnlicher Verbindungen müssen wir auf das Original verweisen.

F. W. Clarke und D. Stern [2]) berichten über Ihre Erfahrungen bezüglich der Darstellung von *Doppelsalzen der Chromate mit Quecksilberchlorid- resp. Cyanid* und beschreiben einige *basische Quecksilberchromate*. Durch Zersetzung des Ammoniumbichromat-Quecksilberchlorids mit Kalilauge in der Kälte entsteht der Körper $7HgO \cdot 2CrO^3$ [3]). Fügt man an Stelle der Kalilauge dem Doppelsalze Boraxlösung zu, so erhält man die Verbindung $4HgO \cdot CrO^3$, während durch Dinatriumphosphat das Salz $6HgO \cdot CrO^3$ gefällt wird.

G. Wyrouboff [4]) wies nach, dass die von Darmstädter [5]) beschriebenen *Nitrochromate nicht existiren;* die erwähnten Verbindungen, durch Behandlung des Kalium- resp. Ammoniumbi- oder trichromats mit HNO^3 dargestellt, sind vielmehr die *Tetrachromate* dieser Metalle.

Max Gröger [6]) setzte seine Untersuchungen über *Sulfochromite* [7]) fort. In analoger Weise wie das Zinksulfochromit wurde *Natriumsulfochromit*, $Na^2Cr^2S^4$, dargestellt. Die Verbindung ist schwer zu isoliren. Dunkelziegelrothes, in Wasser unlösliches, amorphes Pulver; in trockenem Zustand luftbeständig, in feuchtem leicht oxydirbar. Zersetzungsprodukte sind: Cr^2S^3, Polysulfide des Natriums, $Na^2S^2O^3$ und Na(OH). *Kaliumsulfochromit* konnte nicht erhalten werden; es resultirt stets ein kleine Mengen von Kali enthaltendes Cr^2S^3. Durch doppelte Umsetzung erhält man aus dem Natriumsalze die *Sulfochromite* vieler *Schwermetalle*. Dieselben bilden grauschwarze bis schwarze Pulver, welche von Königswasser und Salpetersäure unter Zersetzung gelöst werden und beim Erhitzen an der Luft verglimmen, wobei neben Cr^2O^3 z. Th. die

1) Compt. rend. **93**, 728.
2) Amer. Ch. J. **3**, 351.
3) vergl. Geuther, Ann. Ch. **106**, 244 und Freese, Pogg. Ann. **140**, 76.
4) Bull. soc. chim. **35**, 162.
5) Berl. Ber. **4**, 117.
6) Wien. Monatsh. **2**, 266.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 99.

Sulfate, z. Th. die Oxyde der resp. Metalle zurückbleiben und SO^2 entweicht.

Die Dampfdichtebestimmung des **Urano***tetrabromids und -Chlorids* führten Clemens Zimmermann [1]) zu dem Resultat, dass dem *Uran*, wie bereits Mendelejeff [2]) vermuthete, in der That das *Atomgewicht 240* und nicht 120 zukommt. Er stellte die reinen Verbindungen durch Erhitzen von Uranoxyduloxyd, welches innig mit Kohle gemischt war, im reinen Chlor-, resp. Bromdampfstrom dar. Die Dampfdichte des UBr^4 wurde, unter Benützung des Meyer'schen Apparates, zu 19,46 (Mittel aus 6 Versuchen), die des UCl^4 zu 13,33 (Mittel aus 4 Versuchen) gefunden, während die Berechnung für U = 240 die Dampfdichten 19,36 resp. 13,21 verlangt. Durch Bestimmung der spez. Wärme des Uranmetalls hofft Verf. später die definitive Entscheidung der Frage bringen zu können.

Einige dem essigsauren Urannatrium analoge *Uransalze* beschreiben F. W. Clarke und M. E. Owens [3]). Das monochloressigsaure Salz, $C^2H^2ClO^2Na \cdot 2[C^2H^2ClO^2(UO)] + 2H^2O$, bildet grosse, schwefelgelbe Prismen; dichloressigsaures Urannatrium, $C^2HCl^2O^2Na \cdot 2[C^2HCl^2O^2(UO)]$, kleine, gelbe Krystalle. Das entsprechende monobromessigsaure Salz ist blassgelb und bildet sternartige Krystallgruppen. Ein Doppelsalz der Trichloressigsäure konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Durch lang andauerndes Schmelzen von Uranylchlorid mit Chlorkalium, Chlornatrium oder Chlorlithium, bis die Farbe der erkalteten Schmelze feurig orangegelb war, erhielt Cl. Zimmermann [4]) die den Chromaten entsprechenden, *krystallisirten Alkaliuranate:* $U^2O^7K^2$, $U^2O^7Na^2$ und UO^4Li^2 (U = 240). Die Existenz dieses letzteren normalen Uranats ist nach Verf.'s Ansicht ein weiterer Beweis für U = 240 und die dem entsprechende Stellung im periodischen System der Elemente. Die 3 Salze sind in Wasser unlöslich, in Säuren (selbst in verdünnter Essigsäure) leicht löslich, krystallisiren rhombisch und sind isomorph. Lithiumuranat allein wird durch heisses Wasser langsam zu Li(OH) und $(UO)(OH)^2$ zersetzt, das Kalium- und das Natriumsalz werden nicht verändert.

Ueber das *Blicken des* **Goldes** [5]) theilt A. D. von Riemsdyk [6]) weiteres mit. Gold ist leichter als Silber in überschmolzenen Zustand zu bringen; bei letzterem findet Blicken nur dann statt, wenn

1) Berl. Ber. 14, 1985.
2) Ann. Ch. Suppl. 8, 178.
3) Berl. Ber. 14, 35.
4) Berl. Ber. 14, 440.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 103.
6) Berl. Ber. 14, 695 (im Auszug).

das Abtreiben bei mässiger Hitze stattfindet, oder wenn man Cu-haltiges Ag mit einer unzulänglichen Menge Pb abtreibt. Legirungen von Au, Ag und Cu zeigen Ueberschmelzung noch leicht bei 375 Tausendstel Silbergehalt. Kupfer verhindert das »Spratzen«. Wo Spratzen stattfindet, bleibt stets das »Blicken« aus.

Das durch Oxalsäure reducirte *Gold* ist krystallinisch. Die Blättchen sind 3 oder 6-eckig und lassen Licht durch; die Farbe des Lichtes hängt von der Dicke des Kryställchens ab (Anonymus) [1]).

Ueber einige Fälle der *Desaggregation des* **Zinns** (Uebergang in eine pulvrige Modification) berichtet W. Markownikow [2]). Zinnerne, i. d. J. 1872—75 gegossene Theekannen, welche seither in der Kälte gestanden hatten, waren gleichsam wie mit zahlreichen runden Wunden bedeckt, während die in Gebrauch gekommenen Kannen völlig unversehrt geblieben waren. Nur durch vollständiges Entfernen der schadhaften Stellen konnte die weitere Zerstörung aufgehalten werden.

Rhombisch krystallisirtes Zinn (98,7 % Sn 1,1 % Fe) fand C. O. Trechmann [3]) in den Höhlungen einer Zinnschlacke von Cornwaller Werken. Gewöhnliches, auf elektrolytischem Wege dargestelltes Sn ist bekanntlich nach Miller tetragonal.

Theodor Wilm [4]) setzte seine Versuche, eine *Trennungsmethode der* **Platinmetalle**, welche in dem Filtrate von Platinsalmiak nach v. Schneider's Reinigungsverfahren vorhanden sind, aufzufinden fort [5]). Die Resultate der Arbeit sind kurze folgende: Die mit Fe, Zn, H oder HCO^2Na gefällten Platinmetalle sind bei Gegenwart von Luft in Salzsäure auffallend leicht löslich resp. oxydirbar, besonders Palladium und Rhodium. Beim Auskochen des Rohmetallniederschlags mit Salzsäure geht vorwiegend Rhodium in Lösung. Die Doppelsalze $Rh^2Cl^6 \cdot 6NH^4Cl + 3H^2O$ und $Rh^2Cl^6 \cdot 4NH^4Cl + 2H^2O$ wurden rein dargestellt und daraus reines *Rhodium* gewonnen. — Das *reine Rhodium* besitzt ein ausserordentliches Absorptionsvermögen für Wasserstoff, vielleicht grösser als das des Palladiums. Je nach der Dichte und Oberflächenbeschaffenheit zeigt es eine grössere oder geringere Absorptionsfähigkeit. — Die Platinmetalle besitzen die charakteristische Eigenschaft, bei ihrer Reduction in Lösungen, welche noch fremde (unedle) Metalle (namentlich Pb und Cu) enthalten, diese mit niederzureissen, sei es nun in

1) Arch. Pharm. [3] **19**, 131.
2) Berl. Ber. **14**, 1704 nach J. d. russ. phys. chem. Ges. 1881 [1] 358.
3) Groth's Z. **5**, 625.
4) Berl. Ber. **14**, 629.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 107.

Folge von Oberflächenwirkung, sei es in Folge von chemischer Affinität; letzteres scheint wahrscheinlich, wenn man sich der Verbindungen der Platinmetalle unter sich sowie des Umstandes erinnert, dass die unedlen Beimengungen sich durch die gewöhnlichen Reactionen nur schwer oder gar nicht nachweisen lassen.

Ueber ein Vorkommen von **Platin** in Chromeisenstein berichtet P. Collier [1]). Das Erz enthielt 46 % Platin (82,8 % Pt; 11,0 % Fe; 4,0 % Pd, Jr und Rh; 0,4 % Cu und Gangart) Fundort: Umgegend von New-York.

Die in den letzten Jahren veröffentlichten Abhandlungen, welche auf Vorkommen, Gewinnung und Verwendung des *Platins* Bezug haben sind in Dingl. pol. J. **240**, 218 übersichtlich zusammengestellt.

Die Neubestimmung des *Atomgewichts des Platins* wurde von K. Seubert [2]) unternommen. Aus zahlreichen Analysen chemisch reinen Ammonium- und Kaliumchloroplatinats ergab sich das Atomgewicht Pt=194,46. In der Gruppe der Platinmetalle besteht somit nur noch eine (scheinbare) Ausnahme vom Gesetze der periodischen Atomistik, nämlich Au<Os, die richtige Stellung Os<Ir ist.

A. Rémont [3]) macht darauf aufmerksam, dass der schwarze Beschlag, mit welchem sich *Platintiegel* oft in Gasflammen überziehen, fast 50 % Pt enthält. Er fand in 0,022 gr desselben 0,010 gr Pt. Verf. macht einige Bemerkungen über die Ursachen der Entstehung des erwähnten Beschlags (vgl. auch Th. Wilm pag. 100).

Ueber den elektrischen Widerstand und den Ausdehnungscoëfficienten des weissglühenden *Platins* von E. L. Nichols [4]).

Lucius Pitkin [5]) vertheidigt die von Ihm beschriebenen fünf *Kaliumplatinchlorobromide* [6]) gegen den Einwand, dass dieselben Mischungen isomorpher Salze seien. Die Lösung des Salzes K^2PtCl^5Br gab nacheinander drei Krystallisationen von gleicher Zusammensetzung, obwohl K^2PtCl^6 in 19 Th. und K^2PtBr^6 in 10 Th. kochenden Wassers löslich.

Durch Einwirkung von PCl^5 auf Schützenberger's [7]) Trioxäthylphosphoplatinchlorür erhielt E. Pomey [8]) statt des erwarteten chlorirten Aethers, $P(C^2H^4Cl)^3 \cdot PtCl^2$, nur C^2H^5Cl, $PCl^3 \cdot PtCl^2$

1) Sill. amer. J. [3] **21**, 123.
2) Berl. Ber. **14**, 865; Ann. Ch. **207**, 1. (Ausführliche Abhandlung.)
3) Bull. soc. chim. **35**, 486.
4) Sill. amer. J. [3] **22**, 363.
5) Berl. Ber. **14**, 1706.
6) Berl. Ber. **13**, 568; 1860; Arch. Pharm. [3] **19**, 458.
7) Compt. rend. **70**, 1287; 1414; C.Bl. **1**, 438; 470.
8) Compt. rend. **92**, 794; Bull. soc. chim. **35**, 420.

und $POCl^3$. Dagegen resultirte durch Einwirkung von Brom (durch CS^2 verdünnt) *Dibromtrioxäthylphosphoplatinchlorür*, $P(C^2H^4O)^3 \cdot PtCl^2 \cdot Br^2$; rother, sehr unbeständiger, krystalliner Niederschlag. durch Zusatz einer gesättigten Lösung von Cl in CS^2 entstand die entsprechende gelbe *Dichlorverbindung*, während durch Einwirkung von Bromwasser *Dibromhexaoxäthyldiphosphoplatinchlorür*, $[P(C^2H^4O)^3]^2 \cdot PtCl^2 \cdot Br^2$, als tiefgelber, in Alkohol löslicher und krystallisirbarer Niederschlag erhalten wurde.

Durch Einwirkung von PH^3 auf eine schwach salzsaure, alkoholische Platinchloridlösung erhält man einen gelben Niederschlag von *unterphosphorigsaurem Platin*. Das Salz ist fast in allen Lösungsmitteln unlöslich und leicht oxydabel durch HNO^3, Cl-Wasser etc. Bei 100° ist es beständig; bei höherer Temperatur zerfällt es wie alle Hypophosphite. Kochende Kalilauge zersetzt die Verbindung unter Abscheidung von Pt und Freiwerden von H. Die Salze des Ag, Au, Hg, Pd und selbst des Cu werden schon in der Kälte reducirt, wobei indessen ein Theil des Platinhypophosphits sich selbst reducirt; bei Reduction von Cu-Salzen entsteht auch Wasserstoffkupfer. R. Engel [1]).

F. W. Clarke und Mary E. Owens [2]) beschreiben einige neue *Platinverbindungen*. Durch Vermischen kalter, alkoholischer Lösungen von $PtCl^4$ und KCON erhält man einen lederfarbigen Niederschlag v. d. F. $K^2PtCl^5(CON) + H^2O$; löslich in Wasser, leicht zersetzlich. Durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf *Platindiaminchlorhydrat* $Pt(NH^3)^2Cl^2$ (am besten aus Kaliumplatinchlorür und wässrigem NH^3 erhalten) entsteht eine dunkelbraune Lösung, welche zwei Krystallisationen von blassgelben resp. braunen (nicht näher definirten — Ref.) Nadeln liefert. — *Strychninsulphocyanplatinat*, $2(C^{21}H^{22}N^2O^2)H^2PtCy^6S^6$, analog dem Kaliumsalz dargestellt, bildet einen rothen, krystallinen Niederschlag.

F. Wöhler [3]) hatte gefunden, dass glühendes Palladiumblech oder -Schwamm Aethylen und Leuchtgas unter Abscheidung von Kohle zu zersetzen vermag. Th. Wilm [4]) stellte ähnliche bestätigende Versuche an; doch fand er die Angabe, dass der abgeschiedene C beim Verbrennen ein Pd-Skelet hinterlasse, nicht bewährt. Wesentlich verschieden von Pd verhält sich das *Rhodium*. Man bemerkt durchaus keine Ausscheidung von Kohle, das Metall schwärzt sich und vergrössert unter Aufblättern sein Volumen be-

---

1) Bull. soc. chim. 35, 100.
2) Amer. Ch. J. 3, 350.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 95.
4) Berl. Ber. 14, 874.

deutend, so dass schliesslich die ganze Masse fein aufgerollten Theeblättchen gleicht. Es entsteht wahrscheinlich *Kohlenstoffrhodium* (? RhC). Das mit C beladene (bis 13,46 % C) Metall verglimmt beim Erhitzen an der Luft nur zum Theil, ebenso beim Glühen im Sauerstoffstrom. Wird aber hierauf bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoff darüber geleitet, so erfolgt unter Erglühen vollständige Verbrennung des C, und es hinterbleibt Palladiummetall im Zustand feinster Vertheilung. — *Platinschwamm* verhält sich weder wie Pd noch wie Rh. Pt scheidet zwar auch C ab, aber nur sehr langsam und bildet damit weder eine Verbindung wie das Rh, noch stösst es denselben ab wie das Pd; es lagert den Kohlenstoff einfach zwischen seine Poren, ohne im geringsten sein Volum zu vergrössern. — Die geringe Dauerhaftigkeit mancher Platintiegel beim directen Glühen über Leuchtgas- und Alkoholflammen erklärt sich darnach durch einen Pd- und Rh-Gehalt derselben.

Salze des Osmyl*ditetramins* [1]. Wolcott Gibbs [2]) beschreibt folgende Verbindungen: *Osmylditetraminchlorid*, $O^2{=}Os{=}(NH^3 \cdot NH^3Cl)^2$, gelber Niederschlag, dessen Bildung gemäss der Gleichung $OsO^4K^2 + 4NH^4Cl = 2KCl + 2H^2O + OsO^2 \cdot (NH^3)^4Cl^2$ erfolgt; durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man dunkelgelbe kleine Krystalle. Durch Glühen wird das Salz zerlegt: $OsO^2 \cdot (NH^3)^4Cl^2 = Os + 2NH^4Cl + 2H^2O + N^2$ (Darstellung von reinem Osmium!) — -*Chloroplatinat*, $OsO^2 \cdot (NH^3)^4Cl^2 \cdot PtCl^4$, prachtvoll orangegelbe Krystalle, kaum löslich in kaltem Wasser. -*Sulfat*, $OsO^2(NH^3)^4 \cdot SO^4 + H^2O$, kleine, gelbliche Krystalle, leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser löslich. -*Nitrat und -Oxalat* sind ähnlich gefärbte Salze, welche wie das Chlorid und Sulfat durch Behandlung von OsO^4K^2 mit den resp. Ammonsalzen erhalten werden. Sämmtliche Analysen der erwähnten Salze stimmen für Os = 199 nur schlecht, ziemlich gut dagegen für Os=194 (vgl. auch K. Seubert pag. 99). — Aehnlich wie Chlorammonium, vermögen auch andere Alkaloidchloride (z. B. Narcotin-, Cinchonin- oder Strychninchlorhydrat) aus Kaliumosmiat *Osmylbasen* zu bilden, ebenso auch Luteocobalt·chlorid und die übrigen Kobaltaminchloride. Palladioditetraminchlorid gibt mit K^2OsO^4 einen orangegelben Niederschlag, welcher mit $PtCl^4$ ein ebenfalls gelbes Doppelsalz liefert. Genaueres über die letzteren Verbindungen ist nicht mitgetheilt. — Schliesslich erwähnt Verf. noch einige erfolgreiche, aber noch nicht abge-

1) Vergl. Fremy Ann. chim. phys. [3] 12, 522.
2) Amer. Ch. J. 3, 233.

schlossene Versuche zur Darstellung von *Osmiaminen* und theilt seine Ansichten über die Constitution einiger der Platinmetallamine mit.

Roscoe's Versuche [1]) über die *Reduction der* **Vanadinsäure** sind von C. Rammelsberg [2]) wiederholt und bestätigt worden, nur bleibt die Reduction durch Zink nicht bei dem Oxyd V^2O^2, sondern schon bei einem Gemenge von V^2O^3 und V^2O^2 stehen.

Ein *Bleikupfervanadat* von der Formel $(Pb, Cu)^3V^2O^8$, beschreibt F. Pisani [3]). Schwarz- bis olivengrüne, krystalline Krusten; Fundort: Laurium.

Die Abhandlung von W. E. Kay [4]) über *Vanadiumsulfide* wurde bereits [5]) excerpirt.

Analyse des *Mikroliths*. F. P. Dunnington [6]) (Niob-, fluor- und wolfromhaltiges Calciumtantalat).

F. Mauro und L. Danesi [7]) beschreiben eine neue Methode zur *volumetrischen Bestimmung des* **Molybdäns**. Man erwärmt das zu analysirende Molybdat mit HCl und KJ ca 1½ Stunde lang in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbad. Nach beendigter Reaction, welche im Sinne folgender Gleichung verläuft: $MoO^3 + 2HJ = J + MoO^2J + H^2O$, wird das ausgeschiedene Jod durch $^1/_{10}$ N.-Hyposulfitlösung bestimmt. Uebermässig langes Erwärmen, sowie ein grosser Ueberschuss von KJ und HCl sind zu vermeiden, weil sonst weitere Reduction der MoO^3 eintritt.

Durch Schmelzen eines Gemisches aus gleichen Molecülen B^2O^3, MoO^3 und K^2CO^3 erhielten F. Mauro und R. Panebianco [8]) krystallisirtes *Molybdändioxyd;* flächenreiche, rhombische säulenförmige Krystalle.

Ueber die Bereitung und Anwendung der *Molybdänlösung* zur Bestimmung der Phosphorsäure macht Kupferschläger [9]) einige Bemerkungen. Die gelben Krystalle, welche sich in den Flaschen nach langem Stehen absetzen, bestehen aus reinem Molybdänsäureanhydrid und etwas NH^4NO^3.

In ähnlicher Weise wie die complexen Wolframsäuren [10]) hat Wolcott Gibbs [11]) auch die Molybdansäuren und zwar zunächst die *Phosphomolybdänsäuren* nach bestimmten Reihen geordnet.

1) Ann. Ch. Suppl. **6**, 77.
2) Berl. Ber. **14**, 989.
3) Compt. rend. **92**, 1292.
4) Ann. Ch. **207**, 50.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 108.
6) Amer. Ch. J. **3**, 130.
7) Z. anal. Ch. **20**, 507; Gazz. ch. it. **11**, 286.
8) Gaz. ch. it. **11**, 501.
9) Bull. soc. chim. **36**, 644.
10) Jahresb. f. r. Ch. 1880, 111; 112.
11) Amer. Ch. J. **3**, 317.

Sämmtliche bereits bekannten Salze, von denen Verf. eine grosse Anzahl genau analysirte, und deren Formeln z. Th. berichtigt werden mussten, enthalten 24, 22, 20, 18 oder 16 Mol. MoO^3 auf 1 Mol. P^2O^5. Die Existenz der Salze mit 20 Mol. MoO^3 ist nicht ganz sicher bewiesen, da nur ein Ammoniumsalz bis jetzt erhalten werden konnte.

Bei seinen Versuchen, Bormolybdate dazustellen, erhielt F. Mauro[1]) stets nur *Polymolybdate*, z. B. $7MoO^3 3Na^2O + 22H^2O$ und einmal auch eine weisse, käsige Substanz, welche in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich ist und, unter dem Mikroskop betrachtet, aus sehr feinen durchsichtigen Nadeln besteht. Sie besitzt die Zusammensetzung des *Natriumammoniumtrimolybdats*, $(NH^4Na)O \cdot 3MO^3 + H^2O$, welches man auch durch Kochen von Borax mit Ammoniummolybdat, $3(NH^4)^2O \cdot 7MO^3 + 4H^2O$, erhält.

Einige *Silicomolybdate* (wahrscheinliche Formel: $2R^2OSiO^2 \cdot 13MO^3 + nH^2O$) wurden von F. Parmentier[2]) dargestellt und kurz beschrieben (NH^4-, Na-, Tl-Salz). Es sind gelbe, krystallinische Pulver. — Verf. gibt ferner an, dass auch weisse Salze existiren, welche weniger SiO^2 enthalten, als die Verbindungen von obiger Formel.

Entgegen den Angaben Otto's in dessen Lehrbuche, fand A. Cobenzl[3]) dass **Wolfram** sich durch wiederholte Behandlung mit HNO^3 quantitativ von *Eisen, Antimon* und *Arsen* trennen lässt. Object der Analyse war ein anfänglich für einen Eisenmeteoriten gehaltenes, von Březina indessen seiner besonderen Eigenschaften wegen als *Pseudometeorit* bezeichnetes Produkt. Aus der Untersuchung ging indessen bald hervor, dass die Masse irdischen und künstlichen Ursprungs war.

J. Lefort[4]) berichtet über das *Verhalten der Arsen- und Phosphorsäure gegen Natriumwolframate*. Durch Vermischen kalter, concentrirter Lösungen von Arsensäure und neutralem Natriumwolframat erhält man einen weissen, amorphen, opaken, in Wasser ziemlich löslichen Niederschlag von der Formel $As^2O^5 \cdot 2Na^2O + 3WoO^3 \cdot Na^2O + 20H^2O$. Kocht man 1 Th. Arsensäure längere Zeit mit 2 Th. Natriumbiwolframat, unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, so erhält man gelbe, stark glänzende, dünne Blätter einer vom Verf. als *Metaluteowolframsäure* bezeichneten, arsensäurefreien

1) Berl. Ber. **14**, 1379; Gaz. ch. it. **11**, 214.

2) Compt. rend. **92**, 1234.

3) Wien. Anz. 1881, 82; Wien. Monatsh. **2**, 259.

4) Compt. rend. **92**, 1461.

Verbindung. Dieselbe ist von der gewöhnlichen, octaëdrische Krystalle mit $9H^2O$ bildenden Metawolframsäure verschieden; sie enthält nur $7H^2O$. — Dieselbe Metaluteowolframsäure entsteht in ähnlicher Weise durch Einwirkung von Phosphorsäure auf Natriumbiwolframat. — Um die verschiedenen *Wolframsäuren* zu bestimmen, glüht man das durch Fällen mit Chininacetat erhaltene Chininsalz und wägt die hinterbleibende MoO^3.

In einer längeren Abhandlung stellt D. Klein [1]) die Resultate Seiner früheren Untersuchungen über die *Wolframborsäure und deren Salze* [2]) zusammen und berichtigt dieselben theilweise. — *Wolframborsäure* $9WoO^3 \cdot B^2O^3 \cdot 2H^2O + 18H^2O$, aus dem Barytsalz [3]) durch H^2SO^4 abgeschieden, bildet gelbe, starkglänzende quadratische Octaëder, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Peptonen und Alkaloïden gegenüber verhält die Säure sich wie Phosphorwolframsäure. — Bis jetzt konnten nur ein- oder zweibasische Salze der Wolframborsäure dargestellt werden, welche bei Gegenwart von Zn und HCl die Reactionen der Metawolframate geben. Beschrieben werden: $9WoO^3 \cdot B^2O^3 \cdot 2BaO + 16H^2O$; — $9WoO^3 \cdot B^2O^3Na^2O \cdot H^2O + 22H^2O$; $9WoO^3 \cdot B^2O^3 \cdot 2Na^2O + 11H^2O$, rhombische Octaëder; ferner noch Ka-, NH^4-, Mg-, Al^2-, Cr^2-, Mn-, Cd-, Ni-, Co-, Ur^2-, Cu-, Zn-, Pb-, Tl-, Ag-, Ce- und Hg-Salz. — Auch ein Salz von der Formel $7WoO^3 \cdot B^2O^3 \cdot 2Na^2O + 11H^2O$ [4]) wurde dargestellt [5]); es krystallisirt in Blättern, zugleich mit derben (nicht analysirten — Ref.) Krystallen, wenn man eine stark mit HCl angesäuerte Lösung des Natriumbiborodeciwolframats im Vacuum eindunstet.

Ueber die *Constitution der complexen Wolframsäuren*. D. Klein [6]). Verf. betrachtet dieselben, die Bor- ebenso wie die Silico- und Titanowolframsäuren, als Derivate der Hypothetischen Parawolframsäure, $5H^2O \cdot 12WoO^3 + xH^2O$, von deren Hydroxylgruppen besonders zwei leicht auch durch einatomige Säureradicale ersetzt werden, während die übrigen 8 (OH)-Gruppen nur durch basische Radikale gesättigt werden können. Verf. erwähnt die Analogie zwischen diesem Verhalten einer anorganischen Verbindung mit demjenigen aromatischer Phenole gegenüber Basen- und Säureradikalen. D. Klein [7]) vermuthet, dass die *colloïdale* Wol-

1) Compt. rend. **98**, 492; Bull. soc. chim. **35**, 495; **36**, 205.
2) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1880, 113 und auch Bull. soc. chim. **35**, 12.
3) Vergl. auch Bull. soc. chim. **35**, 492.
4) Berichtigung vorbehalten.
5) Bull. soc. chim. **35**, 497.
6) Bull. soc. chim. **36**, 547.
7) Bull. soc. chim. **36**, 643.

framsäure mit obiger Parasäure identisch oder doch analog zusammengesetzt sei.

Der verstorbene R. Lecarme hatte Untersuchungen über *Titanowolframate* begonnen, deren Resultate von D. Klein[1]) veröffentlicht wurden. Aehnlich den Silicowolframaten konnten 2 Reihen von Titanowolframaten, entsprechend den Säuren $12WoO^3 \cdot TiO^2 \cdot 4H^2O + xH^2O$ und $10WoO^3 \cdot TiO^2 \cdot 4H^2O + xH^2O$ dargestellt werden. Die freien Säuren wurden aus den resp. Hg-Salzen durch HCl abgeschieden. (Nähere Angaben fehlen. Ref.)

---

1) Bull. soc. chim. 36, 17.

ORGANISCHE CHEMIE.

ALLGEMEINES.

Zur Bestimmung des *Schmelzpunktes von Fetten* benutzt O. Kellner [1]) eine am einen Ende keulenförmig erweiterte und geschlossene Kapillarröhre. Man lässt in die Röhre durch Erwärmen und gelindes Abkühlen des keulenförmigen Theiles eine 3—4 cm lange Schichte des geschmolzenen Fettes eindringen und taucht diesen Theil rasch in kaltes Wasser, wodurch das Fett sofort erstarrt und den kapillaren Theil der Röhre luftdicht abschliesst. Wird alsdann die Capillare wie üblich erwärmt, so steigt, sobald Schmelzung eingetreten ist, die Fettsäule momentan in den luftverdünnten Raum der keulenförmigen Erweiterung.

J. Kanonikow's [2]) Untersuchungen über den *Einfluss der Structur auf das Lichtbrechungsvermögen organischer Verbindungen* bestätigen das Brühl'sche Gesetz [3]), dass »die Molecularrefraction von Verbindungen, in welchen Kohlenstoffdoppelbindungen enthalten sind, immer um 2 × Z Einheiten für Z Doppelbindungen grösser ist, als sich aus der Summe des spezifischen Brechungsvermögens der Atome berechnet.« Untersucht wurden Alkohole der Reihen $C^nH^{2n-1}OH$ und $C^nH^{2n-3}OH$. Es lässt sich also, dank der allgemeinen Gültigkeit dieses Gesetzes durch Vergleichen der berechneten und der beobachteten Molecularrefraction auf das Vorhandensein von Doppelbindungen schliessen; nur ist zu beachten, dass beim Austreten von 2H-Atomen eine Abnahme des spezifischen und somit auch des molecularen Brechungsvermögens stattfindet, die der Zunahme bei Entstehung einer Doppelbindung äquivalent ist. So z. B. ist das spez. Brechungsvermögen des Methylhexylcarbinols,

---

1) Z. anal. Ch. **20**, 133.

2) Berl. Ber. **14**, 1697; nach J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1881 (1) 268.

3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 568 Zeile 4. von oben.

$C^8H^{18}O$, fast gleich dem des Diäthylallylcarbinols, $C^8H^{16}O$. Bezüglich der Schlüsse, welche Verf. aus Seinen in 2 Tabellen zusammengestellten Versuchen zieht, müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

J. H. Gladstone [1]) leitet aus Seinen Versuchen unter Zugrundlegung der auf die Fraunhofer'sche Linie A bezogenen Brechungsexponenten folgende Werthe für die *Refractionsäquivalente des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Sauerstoffs und Stickstoffs* in organischen Verbindungen ab: Kohlenstoff hat das Aequivalent 5,0 bis 6,0 bis 8,8, je nachdem derselbe durch keine bis zwei oder drei oder vier Anziehungseinheiten mit andern C-Atomen verbunden ist. Wasserstoff besitzt das constante Aequivalent 1,3, während das des Sauerstoffs in einer (=CO)-Gruppe und in Wasser 3,35, in einer (OH)-Gruppe 2,9 bis 3,0 ist [2]). Stickstoff besitzt in dem Cyan, den Cyanmetallen, organischen Cyaniden und Nitrilen das Aequivalent 4,1 (ungefähr), in org. Basen und Amiden ein solches von ca 5,1.

Eine neue Fehlerquelle bei *organischen Analysen* (Nachweis von org. Basen in Pflanzenstoffen) fand Schlagdenhauffen [3]) in dem Calciumsulfatgehalt der Bleiglätte (0,35 bis 1,15 % $CaSO^4$) und des Bleiacetats (max. 4,44 % $CaSO^4$), so dass eine Prüfung beider Hülfsstoffe vor ihrer Verwendung zu obigem Zwecke sehr zu empfehlen ist.

Zur *Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen*, einschliesslich der *Nitrokörper* empfiehlt J. Ruffle [4]) eine Modifikation des Will-Varrentrapp'schen Verfahrens, welche darin besteht, die vorher mit Schwefelblumen und Holzkohlenpulver gemengte Substanz mit Hülfe eines unter Zusatz von Natriumthiosulfat bereiteten Natronkalkes zu verbrennen. Verf. gibt für die Bereitung des Natronkalkes, sowie für Beschickung der Röhre genaue Vorschriften. Vorsichtsmassregeln, welche in einigen speziellen Fällen (z. B. bei der Analyse künstlicher Dünger) zu beobachten sind, finden ebenfalls Erwähnung.

Berthelot [5]) bemerkt, dass beim Durchleiten eines Gemisches von Luft, Wasserdampf und einem gechlorten, organischen Gas oder Dampf durch eine rothglühende Porzellanröhre leicht Cyanwasserstoff und Acetylen entstehen können, so dass der *Nachweis*

1) R. Soc. Proc. **31**, 327.
2) Diese Zahlen weichen ziemlich von den aus Brühl's Versuchen sich ergebenden Grössen ab; vgl. Berl. Ber. **12**, 2135 und **13**, 1119.
3) Arch. Pharm. [3] **19**, 155; nach Journ. de Pharm et de Chim. [5] **3**, 397.
4) Ch. Soc. J. 1881, 87.
5) Bull. soc. chim. **36**, 71.

von Chlor in organischen Gasen auf diesem Weg unsicher wird. Leitet man dagegen die aus der Röhre entweichenden Gase, statt direct in Silbernitratlösung, erst in Wasser und kocht dieses eine Zeit lang, so lässt sich Chlor mit voller Sicherheit in der gekochten, wässrigen Lösung nachweisen.

Zur Prüfung auf *Schwefel* empfiehlt R. Brunner [1]) die betr. Substanz mit etwas Kalilauge, sowie einigen Tropfen weingeistiger Nitrobenzollösung zu versetzen. Nach einiger Zeit zeigt sich bei Gegenwart von S eine röthliche Färbung in Folge der Reduction des Nitrobenzols. Umgekehrt kann die Reaction auch zur Erkennung des *Nitrobenzols* dienen.

Wendet man zur Elektrolyse von sauren oder alkalischen Flüssigkeiten Electroden von Graphit, Retorten- oder Holzkohle an, so wird die positive Electrode allmählich zerfressen und zugleich entwickelt sich weniger Sauerstoffgas an derselben als theoretisch nothwendig. Wasser färbt sich hierbei braun und reagirt sauer, während sich im Gefässe ein schwarzes Pulver absetzt, welches z. Th. aus *Mellithsäure und Hydromellithsäure* [2]) besteht. Beide Säuren entstehen auch unter denselben Verhältnissen bei der Electrolyse schwach alkalischen Wassers. A. Bartoli und G. Papasogli [3]).

Ferner theilen A. B. und G. P. [4]) mit, dass sich unter den Producten noch eine weitere, in Wasser schwer, in den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht und in alkalischen Flüssigkeiten und concentrirter Schwefelsäure leichter lösliche Substanz findet, welche Sie als *Mellogen* oder *Mellitogen* bezeichnen, da dieselbe durch Sauerstoff sehr leicht Mellithsäure bildet. Concentrirte Hypochloritlösung oxydirt den Körper ebenfalls zu Mellithsäure, gleichzeitig entstehen noch andere Benzolcarbonsäuren, und es entweicht CO^2. Wird das Ammonsalz der Mellithsäure auf 150° erhitzt, so entsteht ihr *Amid und euchronsaures Ammonium.* — In mineralsauren Lösungen entsteht bei der Electrolyse viel Mellogen, dagegen wenig Mellithsäure, ebenso in essigsaurer, ameisensaurer und oxalsaurer Lösung; letztere Säure wird zugleich zu CO^2 verbrannt. — *Alkohol,* unter Benutzung einer Kohleelectrode der Elektrolyse unterworfen, färbt sich dunkel, während die Electrode nur wenig angegriffen wird. Alkalisch gemachtes *Glycerin* liefert unter denselben Umständen neben viel Mellogen Acroleïn, Acrylsäure und eine halb-

1) Z. annal. Ch. 20, 390.
2) Bekanntlich schon von F. Schulze (Berl. Ber. 4, 802 und 806) unter den Oxydationsprodukten der Kohle durch K MnO^4 nachgewiesen.
3) Gazz. ch. it. 11, 236.
4) Gazz. ch. it. 11, 468.

feste *Säure*, deren Bleisalz unlöslich ist, und deren Alkali- und alkalische Erdsalze nicht krystallisirbar und sehr leicht in Wasser löslich sind; löslich in Alkohol, unlöslich in Aether; Fehling'sche Lösung, Indigo und Ferrisalze werden durch die Säure energisch reducirt. Schwach angesäuertes Glycerin gibt dieselben Produkte. — *Phenol* in alkalischer Lösung färbt sich fast schwarz, und es entstehen verschiedene Producte, hauptsächlich aber ein *Glycosid*, welches durch Salzsäure in 2 Körper gespalten wird (deren Eigenschaften sowohl, als die des Glycosids ausführlich beschrieben sind). Ausser dem Glycosid wurde noch eine krystalline Substanz von stark sauren Eigenschaften aufgefunden, deren Silber- und Bleisalz in Wasser unlöslich ist, und welche Fehling'sche Lösung stark reducirt. Ihr Smp. liegt bei 93°.

Aehnliches Zerfallen der positiven Kohleelectrode beobachtete Donnato Tommasi[1]) bei der Electrolyse einer Eisenchloridlösung. Es entwickelte sich nur wenig Chlor, während die Elektrode stark zerfressen wurde (wahrscheinlich unter Bildung eines Kohlenstoffchlorids), und ein schwarzes, in Wasser unlösliches Pulver sich abschied.

Carl Hell[2]) beschreibt eine neue *Bromirungsmethode organischer Säuren*, welche sich auf die durch Urech's[3]) Versuche begründete Thatsache stützt, dass die Anhydride oder Bromide resp. Chloride der Säuren weit leichter mit Brom reagiren als die Säuren selbst. Man bringt zu diesem Zweck die trockene Säure mit soviel P zusammen, als zur Bildung des Säurebromids nöthig ist, tröpfelt die erforderliche Menge Brom zu und erwärmt auf dem Wasserbade, bis Entfärbung eingetreten ist. Der Berechnung des Phosphors ist die Gleichung: $2C^nH^{2n}(COOH)^2 + PBr^5 = C^nH^{2n}(COBr)^2 + PO(OH)^3 + HBr$ zu Grunde zu legen. Es genügt auch die Hälfte des nach dieser Gleichung erforderlichen P's; die Menge des letzteren ist insofern von Einfluss, als z. B. bei Versuchen mit Bernsteinsäure bei Anwendung von mehr P vorzugsweise Dibrombernsteinsäure, bei weniger P dagegen vorwiegend Monobrombernsteinsäure entsteht. Nach Ansicht der Verff. ist diese Erscheinung dadurch zu erklären, dass im ersteren Fall sich Succinilbromid bildet, welches, wie schon die Versuche von Perkin und Duppa[4]) mit Succinylchlorid gezeigt haben, ausschliesslich die dibromirte Säure liefert, während im letzteren Falle Bernsteinsäureanhydrid entsteht, welche durch Brom in ein Monosubstitutionsproduct übergeführt werden kann.

1) Gazz. ch. it. 11, 242.
2) Berl. Ber. 14, 891.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 122.
4) Ann. Ch. 117, 130.

L. Legler [1]) untersuchte die sog. *Aether- oder Lampensäure*, welche bekanntlich reichlich entsteht, wenn ein Gemisch aus Aetherdampf und Luft über glühendes Platin geleitet wird. Nach Angabe des Verf.'s ist die Säure keineswegs ein Gemisch, sondern eine bestimmte chemische Verbindung, die unter Einwirkung verschiedener Agentien nach ganz verschiedenen Richtungen hin zerfällt. So entstehen z. B. beim Behandeln mit Aetzalkalien und alkalischen Erden: Ameisen- und Essigsäure, Methylaldehyd und H-Gas; — mit Ammoniak: Methylaldehyd, welches sich polymerisirt und mit NH^3 Hexamethylenamin bildet, (aktiver) Sauerstoff und wenig H-Gas; nach Behandlung der Säure mit NH^3 und Ansäuren besitzt dieselbe alle Reactionen des Ozons, resp. Wasserstoffsuperoxyds; — mit Bleiacetat und NH^3: aktiver und inaktiver Sauerstoff, wenig H und Bleisalze der Ameisen- und Essigsäure; — mit Bleioxyd: anfangs reines Knallgas, später verdünnt durch H, Methylaldehyd, Ameisensäure u. s. w. — Ferner entwickelt der Körper mit Bleihyperoxyd: Knallgas; — mit kohlensauren Erden: CO^2 und Knallgas; — mit alkalischem Kaliumpermanganat: gewöhnlichen O. — In verdünnter wässriger Lösung ist die Lampensäure ziemlich beständig, in concentrirter zerfällt sie allmählich unter H-Entwicklung. Unter Umständen krystallisirt der fragliche Körper in prachtvollen, zolllangen, sehr beständigen Nadeln. (Ausführlichere Mittheilung soll folgen.)

KOHLENWASSERSTOFFE UND ALKOHOLE DER FETTREIHE.

KOHLENWASSERSTOFFE C^nH^{2n+2}.

Kordig [2]) will eine Flüssigkeit, einen *Kohlenwasserstoff*, gefunden haben, welche ohne merkliche Wärmeentwicklung verbrennt (!). Genauere Angaben fehlen noch.

Festes Petroleum, welches seinerzeit in Russland viel von sich reden machte, besteht nach Edwin Johanson [3]) aus einer Auflösung von 1½—2 % Seife in gewöhnlichem Petroleum. Die heisse klare Lösung wird beim Erkalten mehr oder weniger fest. Die Vortheile dieser Zubereitung sind rein illusorisch.

Jul. Schenkel [4]) schlägt vor den Handelswerth des *Petroleums*

---

1) Berl. Ber. 14, 602.

2) Pogg. Beibl. 5, 425; nach Mondes 54, 221.

3) Pharm. Z. Russl. 20, 831.

4) C.Bl. 12, 258; nach Rep. anal. Ch. 1881, 84.

durch die Anzahl Volumprocente, welche zwischen 145—300° überdestilliren, zu bestimmen. Petroleum, welches unter 140° mehr als 5 und über 300° mehr als 10 Volum-% Destillat gibt, ist zu verwerfen.

Zum Nachweis von *Petrol- und Theerölen* in *fetten Oelen* gibt Alfred H. Allen [1]) eine Methode an, welche sich auf die Bestimmung der Dichte, der Siede- und Entflammungstemperatur und der Verseifbarkeit des betreffenden Oeles gründet. Auch die Fluorescenz, sowie Geschmack und Geruch des Oeles können Anhaltspunkte abgeben.

Während *kaukasisches Petroleum* von Baku am kaspischen Meer nach den Untersuchungen von F. Beilstein und A. Kurbatow [2]) aus aromatischen Hydrokohlenwasserstoffen, C^nH^{2n}, besteht, ist das Petroleum von Zarskije Kolodzy im Centralkaukasus (Gouvern. Tiflis) ähnlich dem amerikanischen Petroleum zusammengesetzt. F. B. und A. K. [3]) wiesen in demselben besonders *Pentan, Hexan und Heptan* nach; auch kleine Mengen von *Benzol und Toluol*, welche im hannoveranischen und galizischen Petroleum ebenfalls vorkommen, wurden aufgefunden. — Durch Behandlung des bei 40—50° siedenden Antheils mit HNO^3 (spez. Gew. 1,52) entstand ein flüchtiges, aus siedendem Alkohol in breiten, glänzenden Nadeln krystallisirendes *Dinitrobutan* (?), $C^4H^8(NO^2)$, für dessen Bildung Verff. bis jetzt noch keine genügende Erklärung geben können.

Vl. Markownikow und Vl. Ogloblin [4]) untersuchten die ca 50 % betragenden Destillationsrückstände des *kaukasischen Petroleums*. Diese Rückstände enthalten ausser Kohlenwasserstoffen und neutralen sauerstoffhaltigen Verbindungen gegen 3 % Harze, sowie etwa 0,2 % Säuren (*Essigsäure* und ölartige, in Wasser schwer lösliche Säuren, welche wahrscheinlich auch der Fettreihe angehören) und kleine Mengen *Phenol*. In der Asche der filtrirten Rückstände — die betreffenden Verbindungen sind also im Petroleum selbst in gelöster Form enthalten — konnte Fe, Ca, Cu, Ag (?) und S nachgewiesen werden. Einzelne Fraktionen des Petroleums entsprechen nach gehöriger Reinigung der Zusammensetzung $C^{13}H^{22}O$ d. i. einem der Homologen des Kamphers. Beilstein und Kurbatow [5]) hatten früher die Ansicht ausgesprochen, kau-

---

1) Monit. scient. [3] 11, 1079.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 333.
3) Berl. Ber. 14, 1620.
4) C.Bl. 12, 609; nach Z. rusk. chim. obsc. 18, 179.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 333.

kasisches Petroleum enthalte aromatische Hydrokohlenwasserstoffe; Vl. M. und Vl. O. haben dagegen die Ueberzeugung gewonnen, dass darin auch eine grosse Menge sauerstoffhaltiger Verbindungen und kohlenstoffreichere Kohlenwasserstofte, jedenfalls solche der Formel C^nH^{2n-2} und C^nH^{2n-4}, enthalten seien. (Vorläufige Mittheilung)

Während bekanntlich Benzol und dessen Homologe directe Verbindungen mit Al^2Br^6 einzugehen vermögen, erfahren nach den Untersuchungen von G. Gustavson [1]) die Kohlenwasserstoffe des *amerikanischen und kaukasischen Petroleums* eine *Zersplitterung in ungesättigte und Grenzkohlenwasserstoffe.* Sie scheinen alle bei der Behandlung mit Al^2Br^6 und HBr ein und dasselbe aluminiumhaltige Produkt (? $AlBr^3C^4H^8$) zu liefern, während gleichzeitig die einfachsten gasförmigen Grenzkohlenwasserstoffe und variirende Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Sämmtliche analysirten Aluminiumbromidverbindungen besitzen fast gleiche Zusammensetzung und Eigenschaften; sie sind in den Kohlenwasserstoffen und CS^2 unlöslich, durch Wasser und Wärme (Erhitzen über 120°) werden sie zersetzt. Bei der Trennung von der überschüssigen Aluminiumbromidlösung erleidet die organische Gruppe momentan Polymerisation, wodurch die Untersuchung natürlich sehr erschwert wird. Verf. bespricht ferner den Verlauf der Reaction sehr ausführlich und macht darauf aufmerksam, dass wahrscheinlich ganz ähnliche Reactionen die Entstehung des natürlichen, das Erdöl stets begleitenden Methans verursachen.

Darstellung der *Kohlenstoffbromide und -Jodide* aus den Chloriden; vergl. G. Gustavson pag. 43.

Die di-, tri- und tetrasubstituirten *Chlor- und Bromderivate des Methans* lassen sich nach A. Damoiseau [2]) leicht aus Chlor- resp. Brommethyl darstellen, indem man die Dämpfe der letzteren zusammen mit Chlor oder Bromdampf über erhitzte Thierkohle (bei 250—350°) leitet. Das Verfahren eignet sich besonders auch für die Darstellung des *Chloroforms* im Grossen. Es lässt sich allgemein bei solchen Verbindungen anwenden, welche unter den angegebenen Umständen beständig sind, andernfalls erhält man die Halogensubstitute der Zersetzungsprodukte. Essigsäure z. B., welche sonst erst bei dunkler Rothgluth zersetzt wird, liefert bei der Behandlung mit Chlor oder Brom und Thierkohle keine substituirten Essigsäuren, sondern *Chloroform* resp. *Bromoform,* welch' letzteres man zweckmässig auf diese Weise in beliebigen Mengen darstellen kann.

---

1) Berl. Ber. **14**, 2619; C.Bl. **12**, 353. 2) Compt. rend. **92**, 42.

Pharmacologische Studien über *Amylnitrit, Aethylnitrit, Nitropentan, Nitromethan, Pikrinsäure, o- und p-Nitrophenol* von R. Otto [1]).

D. Vitali [2]) gründet eine Methode zur Nachweisung von Chloroform in Vergiftungsfällen darauf, dass dieser Körper mit Zink und Schwefelsäure Salzsäure liefert, welche theilweise mit dem entwickelten Wasserstoff entweicht. Die Flamme salzsäurehaltigen Wasserstoffs wird blau, wenn man einen Kupferdraht darin erhitzt. Eine andere Methode gründet D. V. auf die Eigenschaft des Thymols mit Kali und Chloroform zusammen gebracht eine Rothfärbung zu geben.

Zahlreiche Versuche F. D. Brown's [3]) über die *Destillation eines Gemisches* von *Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff* führten im Wesentlichen zur Bestätigung der bekannten Destillationsformel: $x^1 : x^2 = G^1 \times M^1 \times T^1 : G^2 \times M^2 \times T^2$. Die Resultate sind sowohl in Tabellen zusammengestellt, als auch durch Curven veranschaulicht.

Heinrich Goldschmidt [4]) untersuchte das *Verhalten der Kohlenstoffchloride gegen moleculares Silber.* Wird CCl^4 mit molekularem Ag auf 200—250° erhitzt, so entsteht *Perchloräthan.* — Beim Erhitzen mit viel Wasser auf 250° erfährt CCl^4 eine Zersetzung in HCl und CO^2 mit wenig Wasser dagegen entsteht auch $COCl^2$. — Perchloräthan liefert beim Erhitzen mit molekularem Ag *Perchloräthylen*, und leitet man ferner die Dämpfe von C^2Cl^4 über erhitztes Ag, so wird die Verbindung unter Abscheidung von C total zersetzt. Verf. zieht aus diesen Versuchen den Schluss, dass die einzelnen Chloratome *nicht* mit der gleichen Festigkeit an den Kohlenstoff gebunden, dass also m. a. W. die 4 Valenzen des C-Atoms ungleichartig sind.

Einige Salze des *Trimethylsulfins* werden von Crum-Brown und A. Blaikie [5]) beschrieben. *Thioschwefelsaures Trimethylsulfin,* $[(CH^3)^3S]^2S^2O^3 + H^2O$, wird durch Oxydation von Trimethylsulfin an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur erhalten; in Wasser und Alkohol leicht lösliche, zerfliessliche, vierseitige Säulen. Das Salz zersetzt sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur; beim Erhitzen auf ca 135° schmilzt es, wobei Methylsulfid entweicht. Die hierbei hinterbleibende Masse erstarrt krystallinisch und besitzt die

1) Inaug. Diss. Dorpat 1881.
2) Gaz. ch. it. **11**, 489.
3) Ch. Soc. J. 1881, 304.
4) Berl. Ber. **14**, 927; Wien. Anz. 1881, 80; Wien. Monatsh. **2**, 253.
5) J. pr. Ch. [2] **23**, 395.

Zusammensetzung des *Trimethylsulfinmethylthiosulfats* $(CH^3)^3S\text{-}O\text{-}SO^2\text{-}SCH^3$. — *Schwefligsaures Salz*, $[(CH^3)^3S]^2SO^3$, krystallisirt schön und reagirt stark alkalisch. Beim Erhitzen auf 170° zerfällt es in $(CH^3)^2S$ und *methylsulfonsaures Trimethylsulfin.* — Ferner sind noch das *oxalsaure, dithionsaure, essigsaure, benzoësaure und kohlensaure Trimethylsulfin* beschrieben. Man erhält dieselben theils durch doppelte Umsetzung, theils durch Neutralisation des Trimethylsulfinhydrats mit der betreffenden Säure. Beim Erhitzen zerfallen sie in Methylsulfid und den Methyläther der Säure, mit Ausnahme des Dithionats, bei welchem $(CH^3)^2S$, SO^2 und $CH^3SO^4[(CH^3)^3S]$ als Zersetzungsprodukte auftreten. — *Trimethylsulfinsulfid* existirt nur in wässriger Lösung, beim Concentriren derselben zersetzt es sich, sobald ein gewisses Maximum der Concentration erreicht ist. — *Benzoësaures Aethylmethyläthylsulfin und Diäthylmethylsulfin* sind farblose syrupartige Massen, welche sich beim Erhitzen auf 110° *beide* unter Bildung von Aethylsulfid und Benzoësäuremethyläther zersetzen. Es findet demnach vor der Zersetzung eine intramolekulare Umlagerung des Aethylmethyläthylsulfinsalzes statt.

Erhitzt man *Trichlormethylsulfochlorid* in geschlossenen Gefässen, so zersetzt es sich im Sinne folgender Gleichungen:

I. $CCl^3SO^2Cl = CCl^4 + SO^2$; II. $CCl^3SO^2Cl = COCl^2 + SOCl^2$.

Gl. I. repräsentirt die Hauptreaction. Nölting und Cherest [1]).

J. Sakurai [2]) hat seine Untersuchungen über *metallorganische Verbindungen mit zweiwerthigen Radikalen* [3]) fortgesetzt und beschreibt folgende Verbindungen: *Dimercurmethylenjodid*, $CH^2(HgJ)^2$, erhält man leicht durch Einwirkung von überschüssigem Quecksilber auf Methylenjodid im directen Sonnenlicht, am besten unter Zusatz von etwas Quecksilberjodid. Das Rohprodukt wird successive mit Jodkaliumlösung und Wasser gewaschen und getrocknet. Durch Umkrystallisiren aus heissem Jodmethyl wird es rein in Form eines gelben, krystallinen Pulvers erhalten, welches in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist und bei ca 230° unter partieller Zersetzung schmilzt. Durch Jod wird es nach folgender Weise zersetzt: $CH^2(HgJ)^2 + 2J^2 = CH^2J^2 + 2HgJ^2$. — Denselben Körper erhält man auch, wenn man ein Gemisch von CH^2JHgJ [4]) und Hg dem Sonnenlicht aussetzt. — Erhitzt man Dimercurmethylenjodid mit einer wässrigen Jodkaliumlösung oder mit verdünnter Salzsäure,

---

1) Monit. scient. [3] **11**, 383.
2) Ch. Soc. J. 1881, 485.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 142.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 142.

so entsteht *Quecksilbermethyljodid*, $JHgCH^3$. Dasselbe Produkt scheint auch beim Erhitzen von $CH^2(HgJ)^2$ mit Brom- oder Jodäthyl zu entstehen, während man doch die Bildung einer Propylverbindung erwarten sollte: $CH^2(HgJ)^2 + C^2H^5J = JHgC^3H^7 + HgJ^2$. — Der in der früheren Mittheilung beschriebene, in heissem Jodmethyl unlösliche Körper kann also nicht $CH^2(HgJ)^2$ sein, wie Verf. anfänglich glaubte; er spricht jetzt die Ansicht aus, dass jene Verbindung wohl $CH(HgJ)^3$ ist und ihren Ursprung der Anwesenheit von Jodoform in dem benutzten Methylenjodid verdankt, da bei Benutzung von jodoformfreiem CH^2J^2 keine Spur derselben entsteht. In der That erhält man die fragliche Verbindung leicht neben anderen Produkten durch Einwirkung von Hg auf CHJ^3 bei Gegenwart von Alkohol im direkten Sonnenlicht. $CH(HgJ)^3$ wird durch Jod, analog wie die übrigen Verbindungen, zerlegt: $CH(HgJ^3) + 3J^2 = CHJ^3 + 3HgJ^2$.

Victor Meyer und E. J. Constam [1]) untersuchten das bei der Reduction der *Aethylnitrolsäure* [2]) mittelst Na-Amalgam entstehende Zwischenprodukt, welche auch E. ter Meer [3]) aus *Dinitroäthan* erhalten hatte. Um eine relativ gute Ausbeute zu erzielen muss man die Reduction mit kleinen Mengen (ca 2 gr) unter starker Abkühlung (nicht viel über oder unter 0°) vornehmen. Das durch Umkrystallisiren aus siedendem C^2H^6O rein erhaltene Produkt bildet feurig orangrothe, glänzende, bei 142° unter Verpuffung schmelzende Prismen und besitzt den Charakter einer Säure. Das *Silbersalz* ist ein brauner, das *Zink- und Bleisalz* sind intensiv gelbe Niederschläge. Beim Stehen mit überschüssigem Ammoniak oder durch Kochen mit verdünnten Säuren wird die Verbindung zersetzt; weitere Reduction mit Na-Amalgam führt sie in Essigsäure und Ammoniak über. Aus seiner Bildung sowohl als auch aus allen Reactionen geht hervor, dass der neue Körper *Nitrosoazoäthan (Aethylazaurolsäure)*, $C^2H^4(NO)_N^2_C^2H^4(NO)$ ist. — In ähnlicher Weise haben Verff. auch *Propylazaurolsäure* dargestellt.

Wird *Epichlorhydrin* (s. dieses) andauernd mit Jodwasserstoffgas behandelt, so entsteht als Endprodukt *normales (α)-Propylchlorid* neben kleinen Mengen *α-Propyljodid*. Letzteres kann sich aber in diesem Falle nur durch Umsetzung aus C^3H^7Cl und HJ gebildet haben. R. D. Silva [4]) untersuchte dieses Verhalten zwischen Chloriden und Jodwasserstoff näher und erhielt auf analoge Weise

1) Berl. Ber. **14**, 1455.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 140.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 114.
4) Compt. rend. **93**, 739.

Isopropyljodid aus dem Chlorid. Die Umsetzung ist nahezu vollständig. Wird Sorokin's [1]) *Propylenchlorojodid* mit wässriger Jodwasserstoffsäure erhitzt, so erhält man *Isopropylchlorid*, Sdp. 36°. Das Chlorojodid besitzt demnach die Formel $CH^3 \cdot CHCl \cdot CH^2J$ und *nicht* $CH^3 \cdot CHJ \cdot CH^2Cl$. Ein Chlorojodid der letzteren Formel entsteht überhaupt nicht bei der Einwirkung von Chlorjodid auf Propylen. Bei der Behandlung des C^3H^6ClJ mit HJ-Gas erhält man sofort das Umsetzungsprodukt des Isopropylchlorids mit HJ, nämlich *Isopropyljodid*, $CH^3 \cdot CHJ \cdot CH^3$.

Wird normales *Propylbromid* andauernd auf 280° erhitzt, so wird es zum grössten Theil in *Isopropylbromid* umgewandelt, indem das normale Bromid bei dieser Temperatur sich partiell in Propylen und Bromwasserstoff dissociirt, welche sich dann bei niederer Temperatur zu Isopropylbromid vereinigen. Letzteres wurde durch seinen Siedpunkt, durch das Verhalten seines Benzoësäureäthers und durch sein Oxydationsprodukt (Aceton) charakterisirt. Es ist demnach nicht unmöglich, dass beim Uebergang des cuminsauren Kalkes in Cumol ebenfalls eine Umwandlung der normalen in die Isopropylgruppe stattfindet. L. Aronstein [2]).

Zur Darstellung von *Zinkpropyl*, $Zn(C^3H^7)^2$, erhitzt man 1 Th. trockenes Propyljodid mit 2—2½ Th. stark angeätzter Zinkspähne und 1/30 Th. Zinknatrium 4—5 Tage lang ununterbrochen auf dem Wasserbade. Die Ausbeute beträgt 43—50 %. Das Zinkpropyl ist eine schwere, leicht bewegliche, bei 148° siedende Flüssigkeit. A. Schtscherbakow [3]).

C. Pape [4]) berichtet über *Siliciumpropylverbindungen*. Erhitzt man ein Gemenge aus 1 Th. *Siliciumchloroform* (nach der Methode von Buff und Wöhler [5]) bereitet) und 2 Th. *Zinkpropyl* (vergl. Schtscherbakow), so entsteht *Silicodekan*, $SiH(C^3H^7)^3$, und *Siliciumtetrapropyl*, $Si(C^3H^7)^4$, in ziemlich gleichen Mengen gemäss folgender Gleichung $2SiHCl^3 + 4Zn(C^3H^7)^2 = SiH(C^3H^7)^3 + Si(C^3H^7)^4 + 3ZnCl^2 + Zn + C^3H^8$. — *Silicodekan* ist eine farblose, luftbeständige, mit leuchtender Flamme verbrennende, bei 170—171° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,7621 bei 15°. Durch Einwirkung von Br entsteht *Siliciumtripropylbromür*, $SiBr(CrH^7)^3$; gelbliche, stark rauchende Flüssigkeit vom Sdp. 213°, welche sich an der Luft allmählich zersetzt. Durch wässriges Ammoniak ent-

1) Berl. Ber. 8, 626.
2) Berl. Ber. 14, 607.
3) Berl. Ber. 14, 1710.
4) Berl. Ber. 14, 1872.
5) Ann. Ch. 104, 94.

steht daraus hauptsächlich *Tripropylsilicol,* $(C^3H^7)^3SiOH$, Sdp. 205 bis 208°, und *Siliciumtripropyloxyd.* Durch doppelte Umsetzung mit Silberacetat erhält man aus dem Bromür den *Silicotripropylessigäther*, $(C^3H^7)^3SiO \cdot (C^2H^3O)$; angenehm riechende, bei 212—216° siedende Flüssigkeit, welche sich langsam in Essigsäure und Silicol zersetzt. Durch Verseifen des Aethers mit Na^2SO^3 konnte indessen noch nicht reines Silicol erhalten werden. *Siliciumtetrapropyl* siedet bei 213—214°; farblose Flüssigkeit von 0,7883 spez. Gew. bei 15°.

Durch Einwirkung von CO^2 auf die Natriumverbindung des *Allylendichlorids* [1]), $C^3H^4Cl^2Na^2$, erhielt A. Pinner [2]), statt der erwarteten Säure $C^5H^6O^4$, die von Geuther, Lagermark und Kahlbaum beschriebene *Tetrolsäure* [3]), $C^4H^4O^2$. Die Tetrolsäure vereinigt sich bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 At. Br *ohne* HBr-Entwicklung [3]) zu einer *Dibromcrotonsäure* vom Schmelzpunkt 95—97°; ebenso vermag sie 4 At. Cl aufzunehmen. Durch Kochen der Dibromcrotonsäure mit alkoholischer Kalilauge oder Silberoxyd gelingt es nicht, eine ungesättigte Glycerinsäure zu erhalten; es entsteht zwar KBr resp. AgBr, zugleich wird aber viel CO^2 abgespalten. Beim Kochen mit AgO erhält man zugleich feine bei 115 bis 116° schmelzende Nadeln, welche vermuthlich ein Polymeres des *gebromten Allylens,* C^3H^3Br, sind.

Durch Erhitzen von *Isobutylidenchlorid* (aus Isobutylaldehyd und PCl^5 dargestellt) mit *alkoholischem Ammoniak* auf 200—220° erhielt S. Oeconomidès [4]) ausser basischen Produkten, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, beträchtliche Mengen *Chlorisobutyliden.* Durch Behandlung mit alkoholischem Kali entstanden nur geringe Mengen dieser Verbindung (vgl. auch Isobutylaldehyd). Verf. empfiehlt die Anwendung des alkoholischen Ammoniaks an Stelle des alkoholischen Kalis in allen ähnlichen Fällen. So konnte Er aus Acetonchlorid mit Leichtigkeit grosse Mengen *Chlorpropylen* darstellen. Das Verhalten anderer Chloride z. B. *Crotonylenchlorid* soll noch untersucht werden. — *Unterchlorige Säure* und *Chlorisobutyliden* reagiren sehr heftig auf einander; es entsteht eine farblose, klare, flüssige, bei 143,5° siedende Verbindung, $C^4H^7(OH)Cl^2$, von angenehmem Geruch und 1,0335 spez. Gew. Die Constitution dieses Körpers ist noch nicht festgestellt worden.

Amylfluorid wird durch Einwirkung von HFl auf Amylen (aus Gährungsamylalkohol) erhalten. Ein Produkt mit ca 69 % Fluorid,

1) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 153.
2) Berl. Ber. **14,** 1081.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 199; 200.
4) Compt. rend. **92,** 1235.

war das reinste, welches erhalten wurde; Sdp. 73—80°. Farblose, klare, unzersetzt siedende, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit. Sämmtliche Destillationen sind in Bleigefässen vorzunehmen. Es sei noch bemerkt, dass der Aether nach den sonst gebräuchlichen Methoden nicht oder nur in Spuren erhalten werden kann. Sidney Young [1]).

Durch Reduction des *Methylisamylcarbinjodürs*, $\left.\begin{matrix}CH^3\\(CH^3)^2CHCH^2CH^2\end{matrix}\right\rangle CHJ$, (vergl. W. Rohn [2])) mittelst Zn + HCl erhielt Thomas Purdie [3]) *α-Isoheptan*, $(CH^3)^2CH \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CH^3$; farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Sdp. 89,5° bei 745 mm Druck. Versuche, diesen Kohlenwasserstoff aus Isohexyljodid und Zinkmethyl darzustellen, blieben erfolglos. — Bei der Darstellung des Methylisamylcarbinjodids folgte Verf. im wesentlichen den Angaben Rohn's; doch gelang es Ihm durch einige Modificationen des Verfahrens die Ausbeute bedeutend zu erhöhen. — Das als Nebenprodukt bei der Darstellung des Methylisamylcarbinols auftretende *Diisobutylpinakon* siedet bei 268° und erstarrt zu einer krystallinischen, bei 30° schmelzenden Masse. Rohn's Produkt (Sdp. 240—260°; noch flüssig bei —13°) war durch das entsprechende Pinakolin verunreinigt. Die Reindarstellung des *Disobutylpinakolins* gelang nicht.

EINSÄURIGE ALKOHOLE.

Aus dem technischen *Weinöl* [4]) hat Ernst Hartwig [5]) durch systematisch fractionirte Destillation eine grosse Anzahl von Körpern erhalten, darunter Kohlenwasserstoffe, Aether und Ketone. Rein dargestellt und charakterisirt wurden: *Diisoamylen*, $C^{10}H^2O$, durch seinen Sdp. 156,5—158° und sein Verhalten gegen Brom als solches nachgewiesen. *Aethylamyläther*, $C^7H^{16}O$, an seinem Sdp. 112°, sowie an seinem Verhalten gegen HJ erkannt [6]). *Aethylamylketon*, Sdp. 133—155°, liefert bei der Reduction einen *secundären Alkohol* vom Sdp. 163—165° und gibt bei der Oxydation *Valeriansäure und Propionsäure*. *Methylhexylketon*, Sdp. 163—165°, zerfällt bei der Oxydation in *Capronsäure und Essigsäure*. Das »Weinöl« der

1) Ch. Soc. J. 1881, 489.
2) Ann. Ch. **190**, 305; Jahresber. f. r. Ch. 1878, 214.
3) Ch. Soc. J. 1881, 464.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 109.
5) J. pr. Ch. [2] **23**, 449.
6) vgl. Guthrie Ann. Ch. **105**, 37.

Technik ist also eine von den früher untersuchten Körpern, dem sog. »schweren« und »leichten Weinöl«, ganz verschiedene Substanz.

J. H. Gladstone und A. Tribe[1]) veröffentlichten eine ausführliche Abhandlung über *Aluminiumalkoholate.* In reinem Zustande konnte bis jetzt nur das *-Aethylat* (Schmp. 130°), *-Propylat* (Schmp. 60°) *-Butylat* (Schmp. 140°) und *-Amylat* (Schmp. 70°) erhalten werden. Es sind gelblichweisse, amorphe Massen, welche sich nur im Vacuum unzersetzt destilliren lassen und durch Wasser zersetzt werden; sie zeigen das Phänomen der Ueberschmelzung in hohem Masse. Das *-Methylat*, welches jedenfalls sehr unbeständig ist, konnte nicht rein erhalten werden. Ferner wurde noch eine ganze Reihe sowohl höherer Homologen des Methylalkohols, als auch ungesättigter und mehratomiger Alkohole bezüglich ihres Verhaltens gegen Al und Al^2J^6 untersucht, doch wurden positive Resultate nicht erhalten; meist trat eine Zersetzung in andrer Richtung, als der gewünschten ein. So liefert z. B. *Cetylalkohol* partiell Cetyljodid, *Allylalkohol:* Propylen, *Glycerin:* Allyljodid u. s. w. Dagegen reagiren *Phenole und aromatische Alkohole*, z. B. C^6H^5OH, $C^6H^4(CH^3)OH$ u. s. w., $C^6H^5CH^2OH$ u. a. m., leicht mit Al und Al^2J^6. Indessen war eine Reindarstellung der entstandenen Verbindungen nicht möglich, da dieselben selbst bei der Destillation im Vacuum sich vollständig zersetzen.

J. B. Heindl[2]) beschreibt die krystallinischen Verbindungen des *Chlorcalciums* mit *Aethyl-*, *Isobutyl-* und *Gährungsamylalkohol.* Die älteren Angaben von Kane, Graham und Chodnew über die Zusammensetzung des Chlorcalciumäthylats findet Verf. nicht bestätigt. Er gelangt vielmehr für diesen Körper, und in ähnlicher Weise für das Isobutylat und Amylat zu den Formeln: $CaCl^2 + 3C^2H^5OH$; $CaCl^2 + 3C^4H^9OH$ und $CaCl^2 + 3C^5H^{11}OH$. Diese Alkoholate sind sehr hygroskopisch und müssen daher während der Bereitung und Aufbewahrung sorgfältig vor atmosphärischer Feuchtigkeit geschützt werden.

Die von Andreasch[3]) beschriebene *Eisenreaction* der *Thioglycolsäure* ist nach Angaben von Peter Claësson[4]) für *alle Sulfhydrate* charakteristisch. Sulfide und Bisulfide geben mit Eisenchlorid keine Farbenreaction. Sämmtliche untersuchten Sulfhydrate zeigten blut- oder dunkelrothe, in braun oder violett spielende Färbungen; nur die Metallsulfhydrate färbten sich rein grün.

1) Ch. Soc. J. 1881, 1.
2) Wien. Anz. 1881, 61; Wien. Monatsh. **2**, 200.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 168.
4) Berl. Ber. **14**, 411.

Zum Nachweis von *Methylalkohol* im *Weingeist* kann $KMnO^4$ dienen, welches bei gewöhnlicher Temperatur C^2H^5OH nur langsam, CH^3OH aber augenblicklich reducirt. In reinem Aethylalkohol erfordert eine einprocentige $KMnO^4$-Lösung 20 Minuten Zeit bis zur Entfärbung. Cazeneuve und Cotton [1]).

Natriummethylthiosulfat, $CH^3S_SO^2_ONa + {}^1/_2H^2O$, wird durch Erhitzen molekularer Mengen von Natriumthiosulfat und Jodmethyl am Rückflusskühler erhalten. Farblose Blättchen, welche im Exsiccator einen Theil ihres Krystallwassers verlieren und opak werden; das zurückbleibende Salz besitzt obige Zusammensetzung. Die Verbindung ist in ihrem ganzen chemischen Verhalten dem Aethylthiosulfat Bunte's [2]) vollkommen ähnlich. Die Versuche sollen fortgesetzt werden; die Darstellung der Propyl- und Butylverbindung gelang auf dem obigen einfachen Wege bis jetzt noch nicht. W. Spring und E. Legros [3]).

E. Perion und L. Mehay [4]) liessen sich ein Verfahren zur Fabrikation von *Alkohol* unter Anwendung von Salzsäure zur Verzuckerung der stärkemehlhaltigen Stoffe patentiren. — Ein ähnliches Patent wurde G. Wassmus [5]) ertheilt.

Bestimmung von *Alkohol* mit Hülfe von Rhodankobalt. T. T. Morrell [6]).

Tafeln zur *Verdünnung des Alkohols* von G. Pfersdorff [7]).

Raoul Pictet [8]) gründet eine Methode der *Rectification der Alkohole* auf die vereinigte Wirkung des leeren Raumes und der Kälte. Die Gesetze, auf welchen die neue Methode beruht, werden ausführlich besprochen und der Destillationsapparat genau beschrieben.

Ueber beschleunigte *alkoholische Gährung* des Zuckers [9]). Ausführliche Abhandlung von J. Boussingault [10]).

Spiritus wird nach S. Rössler's [11]) Patent geruch-, fusel- und farblos gemacht, indem man denselben mit Kohlenwasserstoffen oder Fetten thierischen oder pflanzlichen Ursprungs mischt und über diesen destillirt. Das Reinigungsmittel wird regenerirt.

A. Müntz [12]) konnte mit Hülfe der Jodoformreaction und

1) C.Bl. **12**, 11 nach Journ. Pharm. Chim. [5] **2**, 361; Bull. soc. chim. **35**, 102.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 27.
3) Bull. Acad. Belg. [3] **2**, 433; 463.
4) Berl. Ber. **14**, 1425; Engl. P. 2736 vom 3. Juli 1880.
5) Berl. Ber. **14**, 1426; D. R.P. 13637 vom 17. Oktbr. 1880.
6) C.Bl. **12**, 11; nach Journ. Amer. Chem. Soc. **2**, 340.
7) C.Bl. **12**, 318.
8) Arch. sc. ph. nat. [3] **5**, 345; C.Bl. **12**, 461.
9) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 545.
10) Ann. chim. phys. [5] **22**, 98.
11) Berl. Ber. **14**, 1128.
12) Compt. rend. **92**, 499.

durch mikroskopische Prüfung des Niederschlages *Alkohol* im Boden, in den Gewässern und in der Atmosphäre nachweisen. Der Alkohol entsteht jedenfalls bei der Fäulniss thierischer Gewebe (vergl. Béchamp [1]).

H. Jay [2]) theilt eine Methode zur Bestimmung des *Alkohols* in Transparentseifen mit.

Richard Cowper [3]) untersuchte das Produkt der *Einwirkung von Alkohol auf eine Lösung von Mercurinitrat.* Bereits Sobrero-Selmi [4]) und Gerhardt [5]) hatten dasselbe untersucht; letzterer gab ihm die Formel $C^4Hg^6(NO^3)^2 \cdot Hg(NO^3)^2 \cdot 2H^2O$. R. C. dagegen zeigte, dass die fragliche Verbindung das Nitrat einer zweiwerthigen, sauerstoffhaltigen Quecksilberacetylenbase ist und die Formel: $(C^2H^2Hg^3O^2)^4(NO^3)^2$ besitzt. Durch Kalilauge wird die Base $C^2H^2Hg^3O^2(OH)^2$ in Freiheit gesetzt; durch doppelte Umsetzung lassen sich noch viele andere Salze der Base darstellen. Schwefelwasserstoff zersetzt die Base unter Abscheidung von HgS und Aethylensulfhydrat. Debus [6]) bemerkt hierzu, dass die Acetylenbase wahrscheinlich als $(C^2H^2 \cdot Hg^2O \cdot HgO)(OH)^2$ aufzufassen ist.

A. Goldberg [7]) hat seine im Verein mit R. Schmitt [8]) begonnene Untersuchung über die *Einwirkung des Chlorkalkes auf Alkohole* fortgesetzt. Die Versuche mit *Aethylalkohol* wurden wiederholt und die bereits mitgetheilten Resultate bestätigt gefunden. Die Einwirkung des Chlorkalkes auf den Alkohol ist demnach sowohl eine oxydirende, als auch chlorirende. Die Oxydation vollzieht sich an dem Carbinolrest, während die 3 H-Atome des Methyls nach und nach durch Cl substituirt werden, und es entstehen als Zwischenprodukte gechlorte Aldehydkörper; geht dann die Einwirkung des Chlorkalkes noch weiter, so zerfällt das Molekül, und Chloroform entsteht als Endprodukt. Der Carbinolrest wird schliesslich zu Ameisensäure oxydirt, welch' letztere in der That in dem Kalkrückstande bei der Chloroformdestillation nachgewiesen worden ist [9]). Durch Zusatz von Wasser zum Alkohol wird die erste, heftige Reaction verzögert und die Selbstdestillation verhindert, wodurch der Chlorkalk leichter zur vollen Wirkung kommt. Aus 1 Mol. C^2H^5OH müsste nun 1 Mol. CH^3Cl gebildet werden, da aber stets nur weniger als $^1/_2$ Mol. CH^3Cl erhalten wird, so ist

1) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 137.
2) Bull. soc. chim. 35, 51.
3) Ch. Soc. J. 1881, 242.
4) Ann. Ch. 80, 108.
5) Ann. Ch. 80, 111.
6) Ch. Soc. J. 1881, 247.
7) J. pr. Ch. [2] 24, 97.
8) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 132.
9) Kolbe, org. Chemie 1. Aufl. p. 590.

folgender Ausdruck, welcher den wirklichen Ausbeuteverhältnissen so nahe als möglich entspricht, als der wahrscheinlich zutreffende zu betrachten: $4C^2H^5OH + 16CaOCl^2 = 13CaCl^2 + 3(HCOO)^2Ca + 8H^2O + 2CH^3Cl$. — Auf *Methylalkohol* wirkt Chlorkalk zersetzend ein; es entstehen undefinirbare Produkte, jedenfalls aber *kein* Chloroform. — *Isoamylalkohol* (Sdp. 130—132°) liefert bei der Behandlung mit dem gleichen Molekül $CaOCl^2$ neben hochsiedenden, gechlorten (noch nicht untersuchten — Ref.) Produkten Spuren von *Chloroform* (doch wohl aus Spuren von Aethylalkohol entstanden) *Valeral*, ein *Butylchlorid* (? noch unrein) und *Isovaleriansäureisoamyläther*.

Ueber die Bildung des *Chloroforms* [1]) aus Alkohol und Chlorkalk. Ausführliche Mittheilung von A. Béchamp [2]).

Leitet man Ozon durch wasserfreien Aether, so verdunstet derselbe grösstentheils und es bleibt eine syrupartige, in Wasser unter Zersetzung lösliche, nicht krystallisirbare Flüssigkeit zurück. Dieselbe hat die Zusammensetzung $C^4H^{10}O^3$ und ist als *Aethylperoxyd* zu betrachten. Mit Wasser zersetzt sich das Oxyd zu C^2H^6O und H^2O^2; dieser Prozess kann zur Darstellung von H^2O^2 benutzt werden. Berthelot [3]).

Die desinficirende und fäulnisshemmende Wirkung des *Aethylnitrits* bespricht Peyrusson [4]).

W. Spring und C. Winssinger [5]) bekämpfen Kolbe's Ansichten über die Constitution organischer Verbindungen im allgemeinen [6]). Sie constatiren die absolute Wirkungslosigkeit des freien Chlors auf *Aethylsulfonsäure und Diäthylsulfon*. Während bekanntlich im Aethan selbst sämmtliche H-Atome successive durch freies Chlor ersetzbar sind, verändert der Eintritt einer Sulfogruppe in dasselbe den chemischen Charakter der 5 übrigen H-Atome vollständig. Die bis jetzt beschriebenen Chlorderivate der Aethylsulfonsäure wurden alle auf indirectem Wege erhalten. — Durch Einwirkung von *Trichlorjod* auf *Aethylsulfonsäure* wird entweder die Sulfogruppe abgespalten: $C^2H^5SO^3H + 4JCl^3 = C^2Cl^6 + ClSO^3H + 5HCl + 2J^2$, oder es entsteht *Dichloräthylsulfonsäure*, welche bei der Behandlung mit NH^3 *Monochlortaurin*, $C^2H^3NH^2Cl \cdot SO^3H$, liefert. Dieser Körper bildet prachtvolle Krystalle vom Schmp. 191 bis 201°; er ist schon in kaltem Alkohol löslich (Taurin ist darin

1) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 129.
2) Ann. chim. phys. [5] **22**, 347.
3) Compt. rend. **92**, 895; Bull. soc. chim. **36**, 72.
4) Compt. rend. **92**, 442; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1880, 131.
5) Bull. Acad. Belg. [3] **2**, 434; 466.
6) J. pr. Ch. [2] **8**, 292.

unlöslich) und spaltet beim Kochen mit sehr concentrirter Kalilauge Ammoniak ab. — Durch Neutralisation der Dichloräthylsulfonsäure mit Bariumhydroxyd erhält man statt des entsprechenden Salzes *monochlorisäthionsaures Barium* $C^2H^3ClO\left\langle{O \atop SO^3}\right\rangle Ba$; ebenso wenig konnte ein *Silbersalz* der Dichloräthylsulfonsäure dargestellt werden. Auch das monochlorisäthionsaure Silber wurde nicht rein erhalten. Offenbar finden folgende Reactionen statt:

$$C^2H^3Cl^2SO^3Ag + H^2O = C^2H^3OHClSO^3Ag + HCl \text{ und}$$
$$C^2H^3OHClSO^3Ag + HCl = C^2H^3OHClSO^3H + AgCl;$$

denn die erhaltenen Produkte spalten fortwährend AgCl ab. — Dieselben Zersetzungen wie die Aethylsulfonsäure erleidet auch das *Diäthylsulfon* bei der Behandlung mit JCl^3. Nimmt man die zur Perchlorirung nöthige Menge JCl^3, so entsteht C^2Cl^6, SO^2Cl^2, HCl und J; lässt man weniger JCl^3 einwirken, so erhält man perlmutterglänzende Nadeln eines (noch nicht ganz rein erhaltenen) Substitutionsproduktes. — Schliesslich untersuchten Verf. auch das Verhalten des *Diäthyloxysulfids*, $(C^2H^5)^2SO$, gegen *Chlor*. Leitet man Chlorgas in eine wässrige Lösung des Oxysulfids, so tritt bedeutende Erwärmung ein, und es entsteht *Diäthylsulfon*, *Aethylsulfonsäurechlorid*, welches der weiteren Einwirkung von Chlor vollständig widersteht, und Chloräthyl. Wirkt Chlor auf trockenes Oxysulfid ein, so entstehen complicirt zusammengesetzte Produkte, welche noch untersucht werden sollen. Aus dem Ergebniss Ihrer Versuche schliessen Verff. dass die Sulfogruppe den Eintritt von Chloratomen in den Kohlenwasserstoffrest erschwert, dass hierbei nur das erste Chloratom fester gebunden wird, während das zweite Atom bereits sehr beweglich ist. Ueberwiegen schliesslich die Chloratome, so wird die Sulfogruppe einfach herausgeworfen.

Dijodpropylalkohol [1]), $C^3H^5J^2OH$, erhält man nach H. Hübner und Lellmann [2]) durch Auflösen von Jod in Allylalkohol. Leicht zersetzliche, sich rasch braun färbende, flüchtige Nadeln, Schmp. 45°. — Versuche den *Monojodallylalkohol* [1]) vortheilhafter darzustellen blieben erfolglos. Acetanhydrid und Benzoylchlorid wirken auf den Monojodalkohol nicht ein. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Durch Einwirkung von *Chlor* auf *tertiären Butylalkohol* entstehen nach Otreppe de Bouvette [3]) keine Substitutionsprodukte

1) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 140.
2) Berl. Ber. 14, 207.
3) Bull. Acad. Belg. [3] 2, 436; 487.

des Alkohols, sondern des Butans [1]) und zwar *tertiäres Butylchlorid* (Sdp. 50—55°), ein neues *Dichlorbutan* (Sdp. 106—109°) und höher gechlorte Butane. Die Bildung von kleinen Mengen Essigsäure und eines farblosen, krystallisirten Körpers von unbekannter Zusammensetzung wurde ebenfalls beobachtet. Das tertiäre Butylchlorid ist mit dem aus Trimethylcarbinol und HCl dargestellten identisch. Die Einwirkung des Chlors in den ersten Stadien nimmt also folgenden Verlauf: I. $C^4H^9OH + Cl^2 = C^4H^8ClOH + HCl$; II. $C^4H^9OH + HCl = C^4H^9Cl + H^2O$; III. $C^4H^8ClOH + HCl = C^4H^8Cl^2 + HCl$. — Vorläufige Mittheilung.

H. W. Bakhuis Roozeboom [2]) stellte *tertiäres Butylbromid* durch Einleiten von Isobutylen in rauchende Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) dar. Farblose Flüssigkeit; Sdp. 72°; spez. Gew. 1,215 bei 20°. Die Dissociation der Verbindung bei höheren Temperaturen (100—300°) wird durch eine Tabelle und eine Curve veranschaulicht.

UNGESÄTTIGTE KOHLENWASSERSTOFFE.

Ueber die *Leuchtkraft des Benzols, Toluols und Aethylens,* der eigentlichen »Lichtgeber« des Leuchtgases, stellte Knublauch [3]) Versuche an; auch der *Aethyläther* wurde mit in die Untersuchung hineingezogen, um die aus den Versuchen und theoretischen Entwickelungen gezogenen Schlüsse zu bekräftigen. — In einer zweiten Abhandlung [4]) bespricht Verf. die *Bestimmung des Aethylens und Benzols* im Leuchtgas mit Hülfe Seiner photometrischen Methode.

M. Kutscheroff [5]) unternahm eine Reihe von Versuchen zu dem Zwecke, die Fähigkeit des *Bromvinyls* zu solchen doppelten Umlagerungen, bei welchen sein Molekül keine tiefere Zersetzung erleidet, zu studiren und ferner die genetischen Beziehungen zum Aldehyd eingehender zu erläutern. Untersucht wurde die Einwirkung von H^2O, PbO, $C^2H^3O^2K$, $C^2H^3O^2Ag$, $(C^2H^3O^2)^2Pb$ und $C^2O^4Ag^2$ in der Wärme, sowie die Wirkung der Hitze allein. Als Endresultat zahlreicher Versuche ergab sich, dass Bromvinyl selbst unter den günstigsten Bedingungen durch doppelte Umsetzung keinen

1) Nach Loidl (Berl. Ber. 8, 1017) ist *Pentachlorbutylen* das Hauptprodukt der Reaction.
2) Berl. Ber. **14**, 2396.
3) Berl. Ber. **14**, 240.
4) Berl. Ber. **14**, 1163.
5) Berl. Ber. **14**, 1532.

Aldehyd zu bilden vermag; es tritt entweder gar nicht in Reaction oder sein Molekül zerfällt in Acetylen und Bromwasserstoff, wobei im letzteren Falle häufig Condensation zu Produkten der Formel $(C^2H^2)^n(HBr)^m$ [m<n; m ist am Ende der Reaktion gleich Null] eintritt. In allen Fällen, wo die Bildung von Aldehyd constatirt wurde, tritt diese Spaltung in C^2H^2 und HBr ebenfalls ein; der Aldehyd entsteht dann durch *Hydration des Acetylens*, so z. B. bei der Einwirkung von feuchtem Quecksilberacetat (Saytzeff und Glinsky [1]) oder von Schwefelsäure (Zeisel [2]). Während nun die Rolle der Schwefelsäure bei diesem, sowie ähnlichen Hydrationsvorgängen ganz bekannt ist, bedarf die Wirkungsweise des Bromquecksilbers, dessen vorgängige Bildung bei der Glinsky'schen Reaction wohl ausser Zweifel steht, noch der Aufklärung. Dass der Aldehyd bei dieser Reaction in der That nur einer durch $HgBr^2$ bewirkten Hydration des C^2H^2 seine Entstehung verdankt, geht daraus hervor, dass reines Acetylen (aus der Cu-Verbindung abgeschieden) beim Schütteln mit Wasser und Quecksilberbromid schon bei gewöhnlicher Temperatur Aldehyd liefert. Das Bromvinyl besitzt durchaus keine Neigung zu Aldehydbildung. Diess lässt sich auch aus seinem Verhalten gegen Oxydationsmittel schliessen. Die einzigen Produkte der Oxydation sind HCOOH (durch Uebermangansäure), CO^2 und z. Th. $C^2O^4H^2$ (durch Chromsäure); wäre jene Neigung vorhanden, so müsste Essigsäure entstehen. — Zwischen Bromvinyl und Aldehyd besteht also keine direkte genetische Beziehung; bei allen Fällen des Uebergangs der ersteren in letztere Verbindung, ist Bromvinyl nur das Material zur Bildung des C^2H^2, welches dann durch Wasseranlagerung in Aldehyd übergeht. In einer zweiten Abhandlung [3]) liefert M. K. den Nachweis, dass die im vorherigen erwähnte *Hydrationsmethode für die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe*, wenigstens für solche derselben Structur, allgemein gültig ist; jedoch liefert nur Acetylen einen *Aldehyd*, in allen übrigen Fällen entstehen *Ketone*. Untersucht wurden bis jetzt nur noch *Allylen und Valerylen*; eine ausführliche Mittheilung wird in Aussicht gestellt.

Durch *Einwirkung von Unterchlorsäure* auf überschüssiges *Aethylen* (nicht umgekehrt!) erhielt E. Fürst [4]) *Monochloressigsäure*, welche den Schmp. 61° besass und bei der Behandlung mit Kalk glycolsauren Kalk lieferte. Wahrscheinlich entsteht auch etwas

---

1) Zeitschr. f. Chemie 1867, 675.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 155.
3) Berl. Ber. **14**, 1540.
4) Ann. Ch. **206**, 78.

Aethylenchlorid neben Monochloressigsäure. Die Erklärung der Reaction zwischen C^2H^4 und ClO^2 bietet grosse Schwierigkeiten. Verf. theilt seine Meinung über den wahrscheinlichen Verlauf des Prozesses mit.

Durch Einwirkung von Na auf *Trimethylenbromid* bei einer dem Sdp. des letzteren naheliegenden Temperatur, erhält man einen regelmässigen Gasstrom von *Trimethylen*. Dieser Kohlenwasserstoff ist mit den gewöhnlichen Propylen isomer; er wird von Br viel schwieriger absorbirt als jenes und liefert damit bei 164—165° siedendes *Trimethylenbromid*. Mit JH verbindet es sich zu normalem *Propyljodid*. Aug. Freund [1]).

P. van Romburgh [2]) untersuchte das Nebenprodukt der Darstellung von Allylidenchlorid aus Acroleïn und PCl^5, welches Geuther [3]) für identisch mit dem Dichlorglycid Reboul's [4]) betrachtete. Verf. weist nun nach, dass die fragliche Verbindung *β-Dichlorallyl*, $CH^2Cl_CH{=}CHCl$, ist, welches bei 110° siedet. Beim Chloriren liefert der Körper ein bei 179—180° siedendes *Chlorid*, $CH^2Cl_CHCl_CHCl^2$. Letzteres ist mit dem aus Allylidenchlorid erhaltenen Tetrachlorid, sowie mit dem von Hartenstein [5]) aus Dichlorhydrin durch Behandlung mit P^2O^5 und Chloriren der entstandenen, bei 110° siedenden Dichlorverbindung dargestellten Tetrachlorid identisch. — Durch Erhitzen mit wässriger Kalilauge auf 100° liefert das β-Dichlorallyl *β-Chlorallylalkohol*, $CHCl{=}CH_CH^2OH$; Siedpunkt 153° (corr.), farblose, stechend riechende Flüssigkeit von brennend bitterem Geschmack.

L. Haitinger [6]) führt seine früheren Untersuchungen über *Nitrobutylen* [7]) weiter aus und theilt eine neue Darstellungsweise desselben mit, wonach Isobutylen durch Behandlung mit conc. HNO^3 direkt nitrirt wird. Es entstehen hierbei kleine Mengen *Butylendinitrit*, $C^4H^6(NO^2)^2$ (?); kleine, weisse Krystalle. Beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° liefert Nitrobutylen: Ammoniak, Hydroxylamin, Kohlensäure, Ameisen- und α-Oxyisobuttersäure, sowie einen (nicht näher untersuchten) flüchtigen Körper. — Die direkte Nitrirung des *Aethylens* ergab kein positives Resultat. — Aus Dimethyläthylcarbinol erhält man durch Behandlung mit conc. HNO^3 *Nitroamylen*. Es ist in seinen Eigen-

---

1) Wien. Anz. 1881, 198; Wien. Monatsh. **2**, 642.
2) Bull. soc. chim. **36**, 549.
3) Jenaische Z. f. Med. und Nat. **1**, 256.
4) Ann. chim. phys. [3] **60**, 38.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 106.
6) Wien. Anz. 1881, 96; Wien. Monatsh. **2**, 286.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 142.

schaften dem Nitrobutylen sehr ähnlich und siedet bei 166—170° unter partieller Zersetzung in Stickoxyde, Aceton und Nitroäthan (?). Durch Erhitzen mit Wasser unter Druck zerfällt es in Nitroäthan und ein Keton; mit Salzsäure liefert es NH^3 und $C^2H^4O^2$. Als wahrscheinlichste Constitutionsformel des Nitroamylens gibt Verf. $(CH^3)^2C{=}CNO^2_CH^3$ an.

Ueber die directe *Nitrirung des Isodibutylens* (D. Konowaloff[1]) wurde bereits berichtet[2]).

G. Bouchardat[3]) theilt mit, dass durch Einwirkung von conc. H^2SO^4 auf *Bromamylen*[4]) aus Gährungsamylalkohol durch Hydration kein Alkohol, sondern ein Keton entsteht. Die Reaction verläuft im Sinne folgender Gleichungen: 1) $C^5H^9Br = C^5H^8 + HBr$; 2) $C^5H^8 + H^2O = C^5H^{10}O$. Der freigewordene HBr vereinigt sich mit einem Theil des Bromamylens zu *Amylenbromid*, $C^5H^{10}Br^2$. Eine Polymerisation der Produkte findet nicht statt. — Der *Keton* $C^5H^{10}O$ siedet bei ca 76—81° und besitzt die allgemeinen Eigenschaften der Ketone. Mit Chromsäure oxydirt liefert er *Essigsäure* und eine *Buttersäure* und *nicht* Valeriansäure. Ausser dem Keton wurden noch Krystalle eines neutralen, sauerstoffhaltigen Körpers erhalten, doch war deren Menge zu gering, um eine Untersuchung zu ermöglichen. — Mit dem gleichen Volum Wasser verdünnte H^2SO^4 wirkt sehr langsam auf Bromamylen ein; es entsteht ebenfalls der Keton $C^5H^{10}O$, gleichzeitig aber auch in überwiegender Menge eine Verbindung mit allen Eigenschaften eines *Alkohols*.

J. Domac[5]) modificirte die Darstellungsmethode des *β-Hexyljodürs* aus Mannit und weist nach, dass sich das aus diesem Jodür gewonnene *Hexylen* mit HCl bei gewöhnlicher Temperatur zu *Monochlorhexan* verbindet; farblose, petroleumähnlich riechende Flüssigkeit, Sdp. 123,5 (uncorr.), spez. Gew. 0,871 bei 24°. — Mit Ausnahme von $KMnO^4$, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur einwirkt, greifen die gebräuchlichen Oxydationsmittel das Hexylen erst beim Erwärmen an; alle aber liefern CO^2, CH^3COOH und $CH^3 \cdot CH^2 \cdot CH^2COOH$ als Produkte ihrer Einwirkung. HNO^3 liefert ausserdem noch Bernsteinsäure. — Mit HClO vereinigt sich das Hexylen zu einem *Chlorhydrin*; schweres, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, nicht unzersetzt destillirbar. Durch Reduction mit Essigsäure und Eisenfeile geht das Chlorhydrin in einen *sekundären*

1) Mel. phys. chim. **11**, 295.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 144.
3) Compt. rend. **93**, 316.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1880. 144.
5) Wien. Anz. 1881, 105; Wien. Monatsh. **2**, 309.

Hexylalkohol (vom Sdp. 136—138°) über. Bei der Oxydation dieses Alkohols entstehen Buttersäure und Essigsäure, so dass die Identität mit dem aus β-Hexyljodür dargestellten Hexylalkohol Erlenmeyer's und Wanklyn's feststeht. — Schliesslich erwähnt Verf. noch, dass das Hexyljodür aus Mannit bei der V. Meyer'schen Reaction das für secundäre Jodide charakteristische Verhalten zeige, und zieht aus allen Thatsachen den Schluss, dass das *Hexylen aus Mannit normaler Structur* sei und zwar $CH^3_CH^2_CH^2_CH{=}CH_CH^3$.

Ueber das *Tereben aus Diamylen* berichtet J. Tugolessow [1]). Der Theil des käuflichen Amylen, welcher sich bei der Behandlung mit H^2SO^4 gelöst hatte und durch Eiswasser wieder abgeschieden worden war, wurde in das Bromid übergeführt und letzteres ohne weiteres durch Erwärmen mit alkoholischem Kali zersetzt. Der zwischen 140—170° siedende Theil des erhaltenen Oeles lieferte nach 17—20-maligem Destilliren eine bei 147—153° siedende Flüssigkeit, die alle Eigenschaften des *Rutilens* von Bauer besass. Behandelte man das Bromid dieses Rutilens in derselben Weise wie das Amylenbromid, so erhielt man einen bei 145—150° siedenden Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{16}$ (*Tereben* von Bauer). Derselbe ist mit den Terpenen nur isomer und gehört zu den Kohlenwasserstoffen der Fettreihe. Sein Bromid gibt beim Erhitzen in geschlossenen Röhren kein Bromcymol. Bei der Oxydation mit CrO^3 wird keine Terephtalsäure erhalten.

Constitution des Diallyls. B. Sorokin [2]). Bereits berichtet [3]).

Louis Henry [4]) theilt Verschiedenes über ungesättigte Verbindungen mit. *Tetrajoddipropargyl,* $CHJ{=}CJ_CH^2_CH^2_CJ{=}CHJ$, erhält man am besten durch Behandlung von Dipropargyl [5]) mit Jod-Jodkaliumlösung. Durch Umkrystallisiren aus CS^2 erhält man den Körper rein. Glänzende, spröde, weisse bis gelbliche, quadratische Prismen; Schmp. im geschlossenen Röhrchen 113°. Trotz des hohen Jodgehaltes ist die Verbindung sehr beständig. — Das Octojodür $C^6H^6J^8$ und Dijoddipropargyl, $C^6H^4J^2$, konnten nicht erhalten werden. — *Monobromdiallylen* $C^3H^3_C^3H^4Br$, durch Zersetzung von Diallyldibromid mit alkoholischem Kali erhalten, ist eine farblose, sich bald braun färbende, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom ungefähren Sdp. 150° und besteht wahrscheinlich noch aus 2 Isomeren. — Um *Dipropargyl* rein zu erhalten führt man es in die Kupferverbindung über

1) Berl. Ber. **14**, 2063; nach Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1881 (1) 445.
2) J. pr. Ch. [2] **23**, 1.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 145.
4) Berl. Ber. **14**, 399.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 109.

und zerlegt dieselbe durch Destillation mit ziemlich conc. HCl. Es entsteht dabei eine grosse Menge von Polymerisationsprodukten, so dass man kaum 25 % der theoretischen Ausbeute an reinem Dipropargyl erhält. Bei der Darstellung des *Allyljodürs* erhält man stets kleine Mengen von *Allylalkohol* als Nebenprodukt. Verf. nimmt deshalb an, dass als intermediäres Produkt nicht Tri- sondern Dijodhydrin, $C^3H^5{<}^{J^2}_{OH}$, entstehe, welches beim Erhitzen in Jod und Allylalkohol zerfällt [1]). Aus letzterem bildet sich dann durch P und J Allyljodür. Unterstützt wird diese Anschauung dadurch, dass durch Einwirkung von PBr^3 auf $C^3H^5(OH)^3$ *Dibromhydrin*, $C^3H^5{<}^{Br^2}_{OH}$, entsteht, welches indessen beständig ist und sich beim Erhitzen nicht zersetzt. — *Monobromallylalkohol*, wahrscheinlich $CH^2{-}CBr{=}CH^2OH$, erhält man durch Erhitzen von Monobromallylbromür (Epidibromhydrin, nach Tollens' Verfahren dargestellt) mit dem dreifachen Volum H^2O auf 130°. Sdp. 152° bei 776 mm Druck. Mit wässrigem Kali behandelt liefert der Alkohol leicht *Propargylalkohol.* Bei der Darstellung des Monobromallylbromürs erhält man ziemlich bedeutende Menge von *Propargylbromür* als Nebenprodukt.

WASSERSTOFFÄRMERE ALKOHOLE.

Um die genetischen Beziehungen der *Oxyvaleriansäure (β-Oxyisopropylessigsäure)* aus dem Allyldimethylcarbinol (vergl. oben Schirokoff und ferner M. und A. Saytzeff [2])) zur Isopropylessigsäure vollständig festzustellen, führte Alexius Schirokoff [3]) die Oxysäure durch Behandlung mit HJ-Gas in *Jodvaleriansäure* $(CH^3)^2CJ{-}CH^2{-}COOH$ = *β-Jodisopropylessigsäure* über. Letztere lieferte durch Reduction mit Na-Amalgam eine Säure, welche sich in allen Eigenschaften mit der gewöhnlichen Valeriansäure (Erlenmeyer und Hell [4]); Schmidt und Sachtleben [5]) identisch erwies.

Alexius Schirokoff [6]) berichtet ausführlich über die *β-Dipropyl- und β-Diäthyläthylenmilchsäure,* sowie über die *Oxydation des Allyldimethylcarbinols und Diallylcarbinols* mit Kaliumper-

1) Vgl. auch. Jahresber. f. r. Ch. 1880, 140.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 141.
3) J. pr. Ch. [2] **23**, 283.
4) Ann. Ch. **160**, 270.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 180.
6) J. pr. Ch. [2] **23**, 196.

manganat. Ueber die beiden Säuren wurde bereits [1]) referirt; es sei hier noch erwähnt, dass bei der Oxydation des Allyldipropylcarbinols, ausser *β-Dipropyläthylenmilchsäure* und CO^2, noch Spuren von *Butyron und Ameisensäure* (?) sowie *Oxalsäure* gebildet werden. Ebenso entstehen bei der Oxydation des Allyldiäthylcarbinols Spuren einer flüchtigen Säure und eines Ketons, hauptsächlich aber CO^2, $C^2O^4H^2$ und *β-Diäthyläthylenmilchsäure*. Letztere schmilzt bei 38—39° und nicht bei 71—73° wie früher [2]) angegeben worden war. Fast alle Salze der beiden Säuren krystallisiren nicht oder schlecht. — Die Oxydation des Allyldimethylcarbinols mit $KMnO^4$ lieferte HCOOH, $C^2O^4H^2$, CO^2 und *β-Oxyisopropylessigsäure* und zwar 42 % der theoretischen Menge, während man mit Chromsäuremischung nur 25 % erhält. — Diallylcarbinol lieferte Spuren von HCOOH, $C^2O^4H^2$ und eine syrupdicke, sehr langsam krystallisirende Säure, mit deren Untersuchung sich Verf. weiter beschäftigen will.

Ueber *Allylmethylpropylcarbinol* und dessen Oxydationsprodukt *β-Methylpropyläthylenmilchsäure* ist bereits [3]) berichtet. (Ausführliche Abhandlung von M. Semljanizin [4])).

Allyldiisopropylcarbinol, durch Einwirkung von Jodallyl und Zink auf Isopropylketon erhalten, ist eine farblose, terpentinähnlich riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser; Sdp. 169—171°; spez. Gew. bei 0° 0,8671, bei 24° 0,8477 gegen Wasser von 0°. Mit Brom gibt das Carbinol ein Dibromid; bei der Oxydation mit $KMnO^4$ liefert dasselbe Isobutyron (?), eine Buttersäure (? Iso-), $C^2O^4H^2$ und *β-Diisopropyläthylenmilchsäure*, $[(CH^3)^2CH]^2{=}COH_CH^2_COOH$. Die Salze dieser flüchtigen Säure krystallisiren alle schlecht. (W. Lebedinsky [5]).)

Ueber den *Methyl- und Aethyläther des Diallylcarbinols* und über die aus dem ersteren durch Oxydation mit $KMnO^4$ entstehende *Methoxylglutarsäure* [6]); von K. Rjabinin [7]). Ausführliche Mittheilung.

β-Methyloxyglutarsäure [8]) aus Diallylmethylcarbinol. Ausführliche Mittheilung von B. Sorokin [9]).

Diallyläthylcarbinol lässt sich auf dieselbe Weise darstellen,

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 207.
2) Berl. Ber. **12**, 2375; vergl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1879, 207.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1879, 207; 1880, 147.
4) J. pr. Ch. [2] **23**, 263.
5) J. pr. Ch. [2] **23**, 22.
6) Jahresb. f. r. Ch. 1880, 147; 1879, 219.
7) J. pr. Ch. [2] **23**, 269.
8) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 219.
9) J. pr. Ch. [2] **23**, 276.

wie seine Homologen [1]). Farblose Flüssigkeit; Sdp. 175—176° bei 743,5 mm Druck; spez. Gew. 0,8637 bei 17°. Das Carbinol liefert bei der Oxydation Oxalsäure und eine andere, nicht näher untersuchte Säure. A. Smirensky [2]).

L. Henry [3]) theilt mit, dass *Propargylmethyl- und Aethyläther* sich sehr energisch mit HClO verbinden. Die entstehenden Additionsprodukte, $C^3H^3(OCH^3) \cdot 2ClOH$ und $C^3H^3(OC^2H^5) \cdot 2ClOH$, sind schwere, farblose, sich bald bräunende Oele, welche schwierig und nur durch Destillation unter vermindertem Druck rein erhalten werden. Verf. stellt »vorläufig« Constitutionsformel derselben auf und wird die Untersuchungen fortsetzen.

MEHRSÄURIGE ALKOHOLE.

C. Schorlemmer [4]) fand, dass *Aethylenglycol* beim Erhitzen mit überschüssiger rauchender Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren in *Aethylendichlorid* vom Sdp. 83—85° übergeht. (Vergl. Kolbe, organische Chemie, 2. Aufl. **1**, 275.)

J. A. Le Bel [5]) ist es gelungen, ein *optisch actives Propylglycol* durch partielle Gährung aus dem gewöhnlichen (nach der Methode von Belohoubeck aus Glycerinsäure dargestellten) Propylglycol zu erhalten. Wird eine 3%ige Lösung des von empyreumatischen Stoffen völlig freien Glycols mit Nährstoffen versetzt, so entwickelt sich bei jeglicher Aussaat Bacterium termo als eine dicke obenauf schwimmende Haut, welche zerrissen und in schwimmendem Zustand inmitten der Flüssigkeit erhalten werden muss. Nach mehreren Monaten wird filtrirt und das nicht angegriffene Glycol durch Rectification in einem Colonnenapparat abgeschieden. In allen Fällen dreht es jetzt nach *Links* um 1,15°—4,35° für 0,22 m. Es scheint, dass wie bei der Weinsäure auch hier die Pflanzen das eine optische Isomere bevorzugen, so dass nach dessen Verbrauch das Drehungsvermögen des andern erkennbar wird. — Als Nebenprodukte wurden *Propionsäure und Milchsäure* nachgewiesen. — Das aus dem activen Glycol dargestellte *Propylenoxyd*, $CH^3CH_CH^2$ (mit O-Brücke: $\diagdown O \diagup$), ist ebenfalls activ; es siedet bei 35° und ist also der flüchtigste, der bis jetzt bekannten optisch activen Körper.

1) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 140.
2) Berl. Ber. **14**, 2688; nach Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1881 (1) 488.
3) Compt. rend. **93**, 388.
4) Ch. Soc. J. 1881, 143.
5) Compt. rend. **92**, 532.

Leitet man in ein gut gekühltes Gemisch aus gleichen Gewichtstheilen Isobutylaldehyd und absolutem Alkohol einen Strom HCl-Gas bis zur Sättigung ein, so trennt sich die Flüssigkeit in 2 Schichten, von denen die obere nach dem Waschen und Trocknen 7—10 % Chlor enthält und augenscheinlich ein Gemisch aus Isobutylacetal und Isobutylchloräthylin ist. Durch Behandlung mit Natriumäthylat bei 100° und Ausfällen mit H^2O erhält man *Isobutylacetal* als eine farblose, bei 134—136° siedende Flüssigkeit von angenehmem Feuchelgeruch und 0,9957 spez. Gew. bei **12,4°**. S. Oeconomidès [1]).

Durch Reduction des *Dialdans* [2]) mit Natriumamalgam in stets schwach sauer zu erhaltender Lösung erhielt A. Wurtz [3]) den entsprechenden *Dialdanalkohol*, $C^8H^{16}O^3$. Der stark eingeengten Reactionsmasse entzieht man die Verbindung durch absoluten Aethylalkohol und destillirt dieselbe zur Reinigung im Vacuum, wobei unter 10 mm Druck der Alkohol zwischen 160—175° übergeht. Das anfangs flüssige Produkt erstarrt nach einiger Zeit zu einer Krystallmasse, welche man durch Abpressen von anhaftendem Oel befreit. Die so erhaltene weisse Krystallmasse ist zerfliesslich, in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich, erweicht bei 49° und ist bei 53° völlig geschmolzen; Sdp. 162—165° bei 10 mm Druck. Durch Behandlung mit Acetanhydrid erhält man das *Dialdandiacetat;* flüssig, Sdp. 158—160° bei 20 mm Druck. — HNO^3 und PCl^5 greifen den Alkohol heftig an; die entstandenen Produkte wurden noch nicht untersucht. Ammoniakalische Silberlösung wird durch den Alkohol nicht reducirt; Brom ist ohne Einwirkung auf denselben. Nach Ansicht von A. W. wird die wahrscheinlichste Constitution des Dialdanalkohols durch die Formel

$$CH^3\text{-}\underbrace{CH\text{-}CH^2\text{-}CH}_{O}\text{-}CH^2\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2\text{-}CH^2(OH)$$

ausgedrückt; derselbe ist also gleichzeitig primärer und sekundärer Alkohol und Aether.

Vermischt man eine durch Lackmus blaugefärbte Boraxlösung mit völlig neutralem Glycerin, so schlägt die blaue Farbe in eine rothe um. Hager [4]) empfiehlt dieses Verhalten zum *Nachweis von Glycerin* in farblosen Flüssigkeiten.

Ed. Donath und Jos. Mayrhofer [5]) beschreiben ebenfalls

1) Compt. rend. **92**, 886.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 178.
3) Compt. rend. **92**, 1371.
4) Berl. Ber. **14**, 282; nach Pharm. Centralh. [2] **2**, 8.
5) Z. anal. Ch. **20**, 379.

eine Reihe von seither bekannt gewordenen charakteristischen Reactionen des Glycerins, welche zu dessen Nachweis benutzt werden können.

C. Barbsche[1]) empfiehlt als *Reagens auf Glycerin* eine stark verdünnte (1 : 4000) durch Eisenchlorid blau gefärbte Carbolsäurelösung. Schon eine geringe Menge Glycerin entfärbt dieselbe. Da aber Zucker-, Gummi- und Honiglösung u. a. ebenfalls Entfärbung hervorrufen, so scheint der Methode kein grosser Werth beizulegen zu sein.

Eine indirekte, volumetrische Bestimmung des Glycerins gründet Muter[2]) auf die Eigenschaft dieses Körpers das durch Kalilauge gefällte Kupferoxydhydrat mit tiefblauer Farbe wieder zu lösen. In der gesättigten Lösung wird das Kupfer nach dem Ansäuren mit NO^3H und übersättigen mit NH^3 durch titrirte Cyankaliumlösung bestimmt, und ferner hat man durch einen zweiten Versuch die Löslichkeit des $Cu(OH^2)$ in der angewandten concentrirten Kalilauge festzustellen und mit in Rechnung zu ziehen.

Friedrich Clausnitzer[3]) hat eine ausführliche Abhandlung über die *Bestimmung des Glycerins im Bier* veröffentlicht.

Durch *Oxydation des Glycerins* mit Salpetersäure (1 Th. Glycerin, 2 Th. H^2O und $2^1/_2$ Th. NO^3H vom spez. Gew. 1,37) bei gewöhnlicher Temperatur erhielt S. Przybytek[4]) *Oxalsäure, Traubensäure, Glycerinsäure, Tartronsäure* und *Mesoweinsäure*. Nach Ansicht des Verf.'s geschieht die Bildung der beiden Weinsäuren hierbei auf synthetischem Wege auf Rechnung eines Aldehyds und der Blausäure. Die *Entstehung der Blausäure* bei der Oxydation des Glyeerins mit HNO^3 wurde bereits von Huppert[5]) beobachtet; Verf. hat diese Beobachtung bestätigt und die Bildung von Blausäure auch bei der Oxydation des Erythrits und Mannits bewiesen. Ausser den oben erwähnten Produkten der Oxydation konnte noch eine dickflüssige, in Aether unlösliche *Säure* isolirt werden, deren Salze amorph sind, und welche wahrscheinlich eine (isomere) Zuckersäure oder ein Gemisch aus Zucker- und Mannitsäure ist. Auch die Bildung dieser Säure versucht Verf. theoretisch zu erklären.

---

1) Berl. Ber. **14**, 1126; nach Rep. anal. Chem. 1881, 110.

2) Berl. Ber. **14**, 1011; nach Analyst **6**, Nr. 60, 41.

3) Z. anal. Ch. **20**, 58.

4) Berl. Ber. **14**, 2071; nach J. d. russ. phys. chem. Gesellsch. 1881, **1**, 53 und 330.

5) C.Bl. **8**, 833.

August Freund [1]) wies nach, dass sich bei der Schizomycetengährung des Glycerins neben normalem Butylalkohol und flüchtigen Säuren, welche bereits A. Fitz [2]) nachgewiesen hat, auch eine erhebliche Menge (10—20 %, oft bis 27 %) von *Trimethylenglycol* (Sdp. 216—216,5) bildet, welches auf diese Weise leicht gewonnen werden kann. Durch Einwirkung von HCl, HBr und HJ wurden aus dem Glycol das *Chlorid*, *Bromid* und *Jodid* dargestellt. Letzteres ist eine schwere, bei ca 227° unter Zersetzung siedende Flüssigkeit von 2,5631 spez. Gew. bei 19° gegen H^2O von 4°. — Interessant ist die Thatsache dass bei diesem vitalen Reductionsprozess gerade der an das mittlere C-Atom des Glycerins gebundene Sauerstoff entfernt wird, während rein chemisch wirkende Reductionsmittel (HJ, Na-Amalgam etc.) entweder allen Sauerstoff oder den an eines der äusseren C-Atome gebundenen eliminiren.

Dinatriumglycerat, dessen Darstellung J. Puls [3]) vergeblich versucht hatte, lässt sich nach W. F. Löbisch und A. Loos [4]) leicht erhalten, wenn man äquivalente Mengen von krystallalkoholhaltigem Mononatriumglycerat und Natriumäthylat in absolutalkoholischer Lösung im Wasserstoffstrom am Rückflusskühler kocht und schliesslich durch Trocknen bei 180° den Alkohol verjagt. Glänzend weisse, poröse Masse; sehr hygroskopisch und zu einem ätzenden Syrup zerfliesslich; Schmp. 220°. Beim Erhitzen des Glycerats auf 270° destillirt eine braune Flüssigkeit über.

Als Produkte der *Einwirkung von Kohlenoxyd auf Mononatriumglycerat* [5]) bei einer Temperatur von 180° erhielten W. F. Löbisch und A. Loos [6]) grössere Mengen (ca 13 % des verbrauchten Glycerins) von *Propylenglycol* neben geringen Mengen von *Methylalkohol*, und ausserdem *Kohlen-*, *Ameisen-* und *Normal-Buttersäure*. Die Produkte sind also fast genau dieselben, welche Belohoubeck [7]) bei der trocknen Destillation des Glycerins mit NaOH erhielt.

R. D. Silva [8]) isolirte aus den Rückständen welche bei der Darstellung von Allylalkohol erhalten worden waren, grössere

1) Wien. Anz. 1881, 197; Wien. Monatsh. **2**, 636.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 165.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 166.
4) Wien. Anz. 1881, 253; Wien. Monatsh. **2**, 842.
5) Berl. Ber. **5**, 259; Jahresber. f. r. Ch. 1877, 166.
6) Wien. Anz. 1881, 255; Wien. Monatsh. **2**, 782.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 153.
8) Compt rend. **93**, 418.

Mengen von *Glycerinäther* (Sdp. 169—171°) und einen bei 190° siedenden, in H^2O unlöslichen Körper von starkem, unangenehmem Geruch; spez. Gew. 1,081 bei 0°. R. D. S. gibt dem Glycerinäther

$$\begin{array}{ccc} CH^2-O-CH^2 \\ | \quad\quad | \\ CH-O-CH \\ | \quad\quad | \\ CH^2-O-CH^2 \end{array}$$

die Formel (s. oben) weil Jodwasserstoffgas den Aether in Glycerin und Isopropyljodid spaltet; letzteres entsteht aus $C^3H^5J^3$ durch Reduction.

B. Tollens und A. Loe [1]) suchten die *Constitution* des sog. *Glycerinäthers* [2]) festzustellen. Man erhält denselben aus den Rückständen von der Rectification des rohen Allylalkohols oder durch Destillation von Glycerin mit 2 % Salmiak bei 220—270°. Das stark nach Acrolein riechende, saure Destillat wird mit Pottasche neutralisirt und im Wasserdampfstrom alle flüchtigen Produkte abgetrieben. Aus diesem Destillate scheidet Pottasche nun ein Oel ab, welches nach dem Trocknen und Rectificiren grösstentheils zwischen 167—175° siedet und die Zusammensetzung des Glycerinäthers, $C^6H^{10}O^3$, besitzt. Nach weiterer Reinigung durch Lösen in Wasser und Abscheiden durch K^2CO^3 siedet der Aether zwischen 170—173°. Er reducirt in reinem Zustande alkalische Kupferlösung nur wenig, jedoch sehr stark nach dem Erwärmen mit etwas Salzsäure. Ebenso besitzt der Aether die Eigenschaft erst nach dem Erhitzen mit Salzsäure die Jodoformreaction zu geben. Brom wird nicht addirt; eine doppelte Bindung ist also wohl nicht anzunehmen. Verf. neigen deshalb zu der Ansicht, dass der Glycerinäther der Aether des Acetols und zwar entweder

$$\begin{array}{c} CH^3\diagdown_{C}-O-{}_{C}\diagup CH^3 \\ CH^2\diagup{}^{C}\diagdown O \diagup{}^{C}\diagdown CH^2 \\ CH^2 — O — CH^2 \end{array}$$

oder

$$\begin{array}{c} CH^3\diagdown CO \quad CO \diagup CH^3 \\ CH^2 — O — CH^2 \end{array}$$

sei. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Glycolin nennt A. Etard [3]) eine flüssige Base, welche neben undefinirbaren Säuren und einem bei 175° siedenden chlorhaltigen Produkte bei der Einwirkung von Salmiak auf Glycerin entsteht. Dieselbe besitzt die Zusammensetzung $C^6H^{10}N^2$. — *Chlorhydrat* der Base, $C^6H^{10}N^2 \cdot HCl$, wasserfreie, aus Nadeln bestehende, warzenförmige Gebilde. — *Jodäthylat:* in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche, citrongelbe Nadeln. — Salpetrige Säure ist ohne Ein-

1) Berl. Ber. **14**, 1946.
2) Berl. Ber. **5**, 68.
3) Compt. rend. **92**, 795.

wirkung auf die Base; Salpetersäure oxydirt dieselbe zu CO^2 und CNH. —

W. Markownikoff [1]) veröffentlicht jetzt eine ausführliche Abhandlung über Seine bereits vor langer Zeit abgeschlossenen Untersuchungen der *Oxydationsproducte des Dichlorhydrins* [2]).

Die fabrikmässige Darstellung des *Nitroglycerins* bespricht E. M. Eissler [3])

Zur Bestimmung des *Stickstoffs* in *Nitroglycerin*, Dynamit, Sprenggelatin u. dergl. nach Eder [4]) empfiehlt C. H. Wolf [5]) den von Ihm modificirten Schulze-Tiemann'schen Apparat und gibt Vorschriften zur Ausführung des Versuches.

Nitroglycerin enthaltende neue *Sprengstoffe*: »Diaspongelatine« B. J. B. Mills [6]). »Pyronitrin« H. Prudhomme [7]). — C. G. Björkmann [8]).

Um den *Nitroglyceringehalt des Dynamits* zu bestimmen, zersetzt man denselben durch conc. H^2SO^4 und Quecksilber und misst das entwickelte Stickoxydgas. Walther Hempel [9]).

Ein primär-secundäres *Hexylglycerin*, $CH^2(OH)_CH(OH)_CH^2_CH^2_CH(OH)_CH^3$, haben W. Markownikoff und J. Kablukow [10]) dargestellt. Als Ausgangspunkt diente das nach Crow durch Reduction des Allylacetons erhaltene *Butallylmethylcarbinol*, $CH^2{=}CH_CH^2_CH^2_CH(OH)_CH^3$, welches durch Erwärmen mit Acetanhydrid in den bei 157—158° siedenden *Acetäther* übergeführt wurde. Letzterer wurde bromirt und nach Zusatz von etwas Acetanhydrid mit überschüssigem Silberacetat in geschlossenen Röhren auf 120° erwärmt (66 Stunden). Nach dem Abdestilliren der Essigsäure wurde das entstandene *Triacetin* zur Reinigung unter vermindertem Druck destillirt. Dasselbe stellt eine dicke, fast farblose Flüssigkeit dar, welche unter dem Atmosphärenaruck bei 280 bis 285° siedet und beim Verseifen mit Bleioxyd und Wasser das *Hexylglycerin* liefert. Dieser Körper ist eine bei 181° unter 10 mm Druck siedende Flüssigkeit, unlöslich in Aether und bittersüss

1) Ann. Ch. **208**, 349.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 132.
3) Monit. scient. [3] **11**, 893 nach The Mining und Scientific Press.
4) Berl. Ber. **14**, 2294; nach Repert, anal. Chem. 1881, 194.
5) Berl. Ber. **13**, 172; vergl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1880, 492.
6) Berl. Ber. **14**, 2318; Engl. P. 800 u. 801 vom 24. Febr. 1881.
7) Berl. Ber. **14**, 2319; Engl. P. 4200 vom 14. Apr. 1881.
8) Berl. Ber. **14**, 1426; Engl. P. 2483 vom 19. Juni 1880.
9) Z. anal. Ch. **20**, 82.
10) Berl. Ber. **14**, 1711; nach Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch. 1881, **1**, 353; vergl. auch Jahresb. f. r. Ch. 1880, 154.

schmeckend. Beim Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure wird ein *Hexylen* erhalten, welches mit demjenigen aus Mannit und Dulcit identisch zu sein scheint.

O. Hecht und Fr. Iwig[1]) wiederholten die Versuche von J. A. Pabst[2]) über die *Oxydation des Mannits*. Sie bestätigten, dass bei der Oxydation mit $KMnO^4$ in alkalischer Lösung Oxalsäure und Weinsäure entstehen; dagegen konnte *keine Spur der dreibasischen Dioxyisocitronensäure* nachgewiesen werden. Ferner gelang es den Verff. mit Leichtigkeit unter den Oxydationsprodukten auch Ameisensäure, deren Bildung J. A. P. bezweifelte, aufzufinden und ebenso einen Fehling'sche Lösung leicht reducirenden Zucker. Verff. kommen zu dem Schluss, dass die Versuche J. A. P.'s keinen Grund abgeben können, von der seither allgemein angenommenen Ansicht über die Constitution des Mannits abzugehen.

SÄUREN, ALDEHYDE UND KETONE DER FETTREIHE.

FETTSÄUREN.

Aus Seinen zahlreichen Versuchen über die *Einwirkung der Halogenwasserstoffe auf zusammengesetzte Aether* zieht Eugen Sapper[3]) folgende Schlüsse: 1) Alle Ester werden durch Halogenwasserstoffe zersetzt und zwar in der Art, dass freie Säure und der Haloidäther des Alkoholradicals gebildet werden; eine Ausnahme bilden die ätherartigen Verbindungen von Phenolen mit Säuren, indem bei diesen weitere Zerlegung stattfindet. 2) Wässrige Lösungen der Halogenwasserstoffe zersetzen die Ester schwieriger als die gasförmigen Halogenwasserstoffe. Je mehr Säure vorhanden ist, desto energischer ist die Einwirkung. 3) Die Einwirkung ist anfangs energisch und nimmt allmählig ab, so dass die vollständige Zersetzung des Esters verhältnissmässig spät erfolgt. 4) Im allgemeinen zeigen sich bei Einwirkung eines und desselben Halogenwasserstoffes auf verschiedene Ester keine grosse Differenzen, indessen scheint die Schnelligkeit der Zersetzung mit zunehmendem Moleculargewicht des Säure- oder Alkoholradicals abzunehmen. 5) Die Schnelligkeit der Einwirkung der Halogenwasserstoffe auf denselben Ester wächst mit der Grösse des Moleculargewichts des Halogenwasserstoffes. Es lässt sich folgende Reihe aufstellen:

Max. JH_BrH_ClH_FlH Min.

1) Berl. Ber. 14, 1760.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 154.
3) Inaug. Dissert. Tübingen 1881.

Das Verhalten des CyH wurde, der enormen Giftigkeit des Gases wegen, nicht untersucht. — Was nun die *Aetherification org. Säuren mit Hülfe der Halogenwasserstoffe* betrifft, so geht z. Th. aus obigem hervor und wurde überdiess vom Verf. durch zahlreiche Versuche nachgewiesen, dass die Halogenwasserstoffe bei kurzer Einwirkung wohl den Ester bilden, bei längerem Erhitzen aber wieder zersetzen. So sind bei der Aetherification von Essigsäure und Aethylalkohol durch JH bei gewöhnlicher Temperatur bereits nach einer Stunde 3 %, durch HBr 1,4 %, durch HCl 1 % des Alkohols zur Bildung der Haloidäther verbrauch worden, während nach 12-stündigem Erhitzen im Wasserbade schon 52,14 % resp. 66 % resp. 64,5 % des Alkohols in Jod- resp. Brom- resp. Chloräthyl übergegangen waren. Anstatt dass sich also das Endproduct der Reaction zwischen Alkohol, org. Säure und Haloidwasserstoff sofort bildet, entsteht es anfangs nur in sehr kleiner Menge, so dass das Endergebniss nicht wie gewöhnlich durch die schneller verlaufende, sondern durch die langsamer fortschreitende Reaction bedingt wird. Der Grund liegt offenbar darin, dass erstere Reaction umkehrbar ist, letztere aber nicht, d. h. dass die Ester der org. Säuren durch die Haloidwasserstoffe zersetzt werden, nicht aber die Alkylhalogenide durch org. Säuren. — Schliesslich bespricht Verff. noch die verschiedenen Theorien der Aetherification und kommt zu dem Schlusse, dass nur die von C. Friedel[1]) zuerst aufgestellte Theorie, nach welcher zunächst das Haloidanhydrid der Säure gebildet werde, welches dann auf den Alkohol unter Bildung des Esters und Regeneration des Haloidwasserstoffs einwirke, allen Anforderungen, sowohl hinsichtlich der Bildung als auch Wiederzersetzung der Ester, entspreche. Verf. vervollständigt die Beweisführung für die Richtigkeit dieser Theorie, indem er zeigt, dass sich das Haloidanhydrid einer Säure bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasser und Alkohol sich mit beiden umsetzt; so werden z. B. durch Einwirkung von Acetylbromid auf 1 Mol. C^2H^5OH + 1 Mol. H^2O 54,72 % des Alkohols ätherificirt.

Lorin[2]) empfiehlt krystallisirbare *Ameisensäure* durch Erhitzen von wasserfreiem Glycerin mit krystallwasserfreier Oxalsäure darzustellen. Die Oxalsäure wird in kurzen Intervallen und jedesmal bevor die eingetretene Reaction ganz beendet ist, eingetragen. Es destillirt eine 95—98%ige Ameisensäure über (1 % Verlust), welche durch Digestion mit gepulvertem Borsäureanhydrid völlig

1) Compt. rend. 68, 1557.
2) Compt. rend. 92, 1420.

entwässert und hierauf nochmals destillirt wird. Das Verfahren ist auch für fabrikmässige Darstellung der Säure wohl geeignet. — In einer zweiten Abhandlung [1]) bespricht Verff. ausführlicher den Einfluss der Wärme und der Glycerinmenge auf die *Zersetzung der Oxalsäure*. Der Zusatz von Glycerin kann, ohne Schaden für die Ausbeute an Ameisensäure, bis auf eine sehr kleine Menge reducirt; es gelingt sogar ohne jeglichen Zusatz von Glycerin und allein durch vorsichtiges Erhitzen der Oxalsäure mehr als 66 % der theoretischen Ausbeute an Ameisensäure zu gewinnen.

J. Riban [2]) veröffentlicht eine grössere Abhandlung über die *Zersetzung der Metallformiate durch Wasser*. Er erhitzte 5 %ige Lösungen der Formiate in luftleeren, zugeschmolzenen Röhren auf 175° und untersuchte die dabei entstandenen Gase, die frei gewordene Säure, die Natur der abgeschiedenen Metallverbindungen u. s. w. Verf. konstatirte zunächst, dass eine verdünnte Lösung der *Ameisensäure* selbst unter diesen Umständen nur eine sehr geringe Zersetzung erfährt und zwar z. Th. in CO^2 und H, z. Th. in CO und H^2O. Von den *Salzen* erleiden die Salze der Alkalien und der alkalischen Erden keine (K-, Na-, Ba-Salz) oder nur sehr geringe Zersetzung (NH^4- und Ca-Salz); dagegen ist der Zerfall schon bedeutender bei dem Mg-, Mn- und Fe-Salz. Bei diesen Salzen treten neben den Gasen (CO^2, H und CO) die Oxyde der Metalle auf (MgO, MnO und FeO, z. Th. auch Fe^3O^4). Dieselbe Zersetzung, nur weit vollständiger, erleidet auch das Zn-Salz, während Co- und Ni-Formiat neben den völlig CO-freien Oxyden zugleich Co- und Ni-Metall abgeschieden werden. Abweichend von allen übrigen verhalten sich Blei- und Kupferformiat. Ersteres liefert in rhombischen Prismen krystallisirten *Cerusit* (vergl. pag. 82) letzteres erleidet verschiedene Zersetzungen je nach den Versuchsbedingungen und der Dauer des Versuchs. Beim Kochen an der Luft scheidet sich zunächst ein basisches Cu-Formiat ab; bei langandauerndem Kochen aber, oder bei ca 200-stündigem Erhitzen in luftleerer Röhre auf 100° geht folgender Prozess vor sich: $2Cu(CHO^2)^2 + H^2O = Cu^2O + CO^2 + 3CH^2O^2$. Ferner entstehen dabei auch etwas H und met. Cu, aber kein CO. Erhitzt man weiter auf 175°, so wird der Zerfall noch vollständiger und man hat: $Cu^2O + CO^2 + 3CH^2O^2 = Cu^2O + 4CO^2 + 3H^2$, und schliesslich, sobald alle freie Ameisensäure zerfallen ist, reducirt der H das Cu^2O: $Cu^2O + 4CO^2 + 3H^2 = 2Cu + 4CO^2 + 2H^2 + H^2O$. — Quecksilberformiat zerfällt gemäss

1) Compt. rend. 98, 1143. 2) Compt. rend. 98, 1023; 1082.

der Gleichung: $Hg(CHO^2)^2 = Hg + CO^2 + CH^2O^2$; Silberformiat endlich gibt ebenfalls met. Ag, CO^2 und CH^2O^2, letztere wird aber durch das Silber sofort in CO^2 und H^2 gespalten. — Im Anschluss an diese Untersuchungen theilt Berthelot [1]) die erforderlichen thermochemischen Daten mit.

Analog wie das Verhalten der Formiate beim Erhitzen mit Wasser auf 175° (vergl. oben) untersuchte J. Riban [2]) auch das der *Acetate*. Im Allgemeinen sind dieselben unter dieser Bedingung viel beständiger; ein Zerfall in CO^2 und CH^4 tritt niemals ein; jedoch erleiden besonders die Salze der Metalle Mn, Co, Ni, Fe, Zn eine theilweise Zersetzung in freie Säure und Metalloxyd. In einigen Fällen treten Gase (H) auf, jedoch nur in Folge secundärer Reaction, so z. B. bei $Fe(C^2H^3O^2)^2$ dadurch, dass das abgeschiedene FeO Wasser zersetzt und in Fe^3O^4 übergeht. Uranacetat liefert nach sehr langem Erhitzen schön hexagonal krystallisirtes $U^3O^8 \cdot 2H^2O$, Kupferacetat in Würfeln und Cubooctaëdern krystallisirtes Cu^2O; Silber- und Quecksilberacetat geben met. Ag, resp. Hg neben CO^2 und $C^2H^4O^2$.

Zur Darstellung von *Ameisensäureäther* verfährt Henry Trimble [3]) in der Weise, dass er zunächst 10 Th. Glycerin mit 10 Th. Oxalsäure und 1 Th. H^2O in einer Digestatorflasche mit Condensator 12 Stunden lang auf 100—110° erhitzt; hierauf werden 4 Th. Alkohol zugesetzt, einige Stunden bei ca 50° digerirt und dann die Masse destillirt, bis das Thermometer 120° zeigt. Man hebt den auf dem Destillat obenauf schwimmenden Aether ab, wäscht mit sehr verdünnter Natronlauge, trocknet und destillirt. Ausbeute ca 50 %. Das neue Verfahren soll ein billigeres und reineres Product liefern, als das ältere.

Aus den Rückständen, welche bei der Darstellung der Ameisensäure aus Glycerin und Oxalsäure nach dem Erhitzen des Gemenges auf 140° hinterbleiben, konnte P. van Romburgh [4]) durch Ausschütteln mit Aether und Destillation im Vacuum *Glycerindiformin*, $C^3H^5OH(OCHO)^2$, isoliren. Neutral reagirende, farblose, erst bitter, dann sauer schmeckende Flüssigkeit, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, unlöslich in CS^2; Sdp. 163—166° (20—30 mm Druck), spez. Gew. 1,304 bei 15°. Durch Wasser wird der Ester zu Glycerin und Ameisensäure zersetzt, bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zerfällt er hauptsächlich in CO^2 und *Allylformiat* (Sdp. 84°). Verf. glaubt, dass die in alle Lehrbücher über-

1) Compt. rend. **98**, 1051.
2) Compt. rend. **98**, 1140.
3) Arch. Pharm. [3] **18**, 461.
4) Compt. rend. **98**, 847.

gegangene Erklärung der Ameisensäurebildung aus Glycerin und Oxalsäure insofern zu berichtigen sei, als bei diesem Prozesse nicht die intermediäre Bildung des Monoformins, sondern diejenige des Diformins angenommen werden müsse, wie durch seine Versuche bewiesen sei. Wird das Diformin mit 5 Gewichtsth. Glycerin auf 220° erhitzt, so entweicht zuerst viel CO^2 neben wenig CO (ca 20 %). Mit steigender Temperatur wächst aber die Menge des CO (bis 90 % des Gasvolumens), und Allylalkohol destillirt über. Mit wasserfreier Oxalsäure erhitzt, geht das Diformin nicht in Triformin über.

Zur Bestimmung der *Essigsäure* im Wein und Bier durch Destillation im Vacuum und Titriren der Säure im Destillate gibt C. H. Wolff[1]) genauere Vorschriften.

Nach A. Angelin[2]) ist es vortheilhaft, die Wärmeflaschen der Eisenbahnwagen etc. anstatt mit heissem Wasser mit in seinem Krystallwasser geschmolzenem, krystallisirten *Natriumacetat* anzufüllen, da dasselbe in Folge seiner bedeutenden Schmelzwärme viermal mehr Wärme abgeben kann als das gleiche Gewicht Wasser.

Zur fabrikmässigen Darstellung von *Essigäther* aus essigsaurem Natron oder roher Holzessigsäure gibt G. Heppe[3]) Vorschriften.

Geschwindigkeit der Verseifung von *Essigäther*. R. B. Warder[4]).

Heinrich Beckurts und Robert Otto[5]) hatten früher[6]) gezeigt, dass α-dichlorpropionsaures Silber spontan in Chlorsilber und α-Monochloracrylsäure zerfalle. Verff. haben nun das *Verhalten der Silbersalze* anderer *halogensubstituirter Fettsäuren beim Erhitzen mit Wasser* und *für sich* untersucht und theilen folgendes mit: *Monochloressigsaures Silber*, durch wechselseitige Zersetzung des Na-Salzes mit $AgNO^3$ oder durch Neutralisation der freien Säure mit Ag^2CO^3 erhalten, bildet glänzende Schüppchen und lässt sich ohne Zersetzung aus heissem Wasser umkrystallisiren. Bei andauerndem Kochen mit Wasser aber entsteht AgCl und *Glycolsäure*. Erhitzt man trocknes Silbermonochloracetat auf 70—80° so zerfällt es unter lebhafter Verpuffung in AgCl und *Glycolid;* secundär treten noch CO^2 und CO auf. — *Dichloressigsaures Silber* (in kaltem H^2O schwer lösliche, weisse, am Licht sich rasch schwärzende Prismen) zerfällt beim Kochen mit einer zur Lösung unzureichen-

---

1) Berl. Ber. **14**, 2310; nach Repert. anal. Ch. 1881, 213.
2) Compt. rend. **93**, 309.
3) Dingl. pol. J. **242**, 231; nach Chemiker-Zeit. 1881, 319.
4) Berl. Ber. **14**, 1361; Amer. Ch. J. 3, 340.
5) Berl. Ber. **14**, 576.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 191.

den Menge Wasser in AgCl, *Glyoxylsäure* und regenerirte *Dichloressigsäure;* beide Säuren lassen sich durch Behandlung ihrer K-Salze mit absolutem Alkohol, worin wohl das dichloressigsaure Salz, nicht aber das glyoxylsaure löslich ist, trennen. Ganz analog liefert *dibromessigsaures Silber* Ag Br, *Glyoxylsäure* und *Dibromessigsäure.* In beiden Fällen entstehen äquivalente Mengen der resp. Säuren, so dass das Gemisch ihrer Salze genau die Zusammensetzung eines chlor- resp. bromglycolsauren Salzes zeigt. Die irrthümliche Annahme, dass beim Erhitzen des dibromessigsauren Silbers mit H^2O Bromglycolsäure entstehe, war früher von Perkin und Duppa [1]) gemacht, später aber [2]) von Perkin berichtigt worden. Gelegentlich dieser Untersuchungen versuchten H. B. und R. O. das Säuregemisch mit Hülfe der Ca-Salze zu trennen und erhielten auf Zusatz von Alkohol zu der wässrigen Lösung der Salze ein *gallertartiges* Calciumsalz der Glyoxylsäure, $(C^2HO^3)^2Ca + 4H^2O$, welches beim Trocknen krystallinisch wird; es lässt sich in das gewöhnliche Salz überführen und umgekehrt. *Calciumdichloracetat* krystallisirt aus siedendem Weingeist in weissen, wasserfreien Nadeln, aus Wasser mit 3 Mol. H^2O, welch' letztere Verbindung ausserordentlich schnell verwittert. — *Trocknes dichloressigsaures Silber* verpufft beim Erhitzen auf 80°; es entsteht AgCl und das gemischte *Anhydrid der Glyoxylsäure* und *der Dichloressigsäure*, $CHCl^2$-CO-O-CO-CHO; welches sich bei der Destillation unter Bildung von $CHCl^2COOH$, CO^2 und C zersetzt. — *Trichloressigsaures Silber* liefert als Zersetzungsprodukte beim Kochen mit Wasser *AgCl, Chloroform, CO^2, CO* und *Trichloressigsäure.* Ein neues Calciumsalz der letzteren Säure mit 3½ H^2O wurde dargestellt. *Trocknes Silbertrichloracetat* zerfällt mit explosionsartiger Heftigkeit zu AgCl, CO^2, CO und *Trichloressigsäureanhydrid.*

Ad. Claus [3]) hatte bereits früher [4]) nachgewiesen, dass *Dichloressigsäureester* beim Kochen mit weingeistigem reinem Cyankalium nur Oxalsäure und Essigsäure liefere. Er hat nun eine neue Reihe von Versuchen ausgeführt, doch konnte unter keinen Umständen ein zweifach cyanirtes Derivat der Essigsäure erhalten werden. Durch Aetzkali entstehen aus Dichloressigsäureester glatt die Kalisalze der *Oxalsäure* und *Glycolsäure.* In dem zweiten Theile der Abhandlung wendet sich A. C. gegen die Angriffe C. Böttinger's, welcher die Richtigkeit des Claus'schen Satzes: »dass

---

1) Ann. Ch. 110, 115.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 180.
3) Berl. Ber. 14, 1066.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 175.

nicht mehr als eine Cyangruppe an dasselbe Kohlenstoffatom angelagert werden kann«, bestreiten zu müssen glaubte.

Nach Richard Friedrich [1]) liefert trocknes *dichloressigsaures Kalium* bei der trocknen Destillation: Dichloressigsäure, CO^2, KCl und C, gemäss der Gleichung: $2CHCl^2COOK = 2KCl + CHCl^2COOH$ $CO^2 + C$.

J. Bogomolez [2]) studirte die Einwirkung des *Zinkmethyls* auf *Tri-, Di-* und *Monochloracetylchlorid*. Er liess auf 1 Mol. des Chloranhydrids immer soviel Molecüle $Zn(CH^3)^2$ reagiren, dass auf die Chlorcarbonylgruppe 2 Mol. und ausserdem auf jedes Chloratom je 1 Mol. $Zn(CH^3)^2$ kamen. Die Zersetzung des nur allmählich krystallisirenden Rohproduktes der einzelnen Reactionen durch Wasser geschah stets erst nach einigen Monaten. *Trichloracetylchlorid* lieferte *Pentamethyläthol* (Ausbeute 40 %), *Dichloracetylchlorid* dagegen ergab als Hauptprodukt schwere, chlorhaltige Oele und nur eine kleine Menge *Dimethylisopropylcarbinol*. — Aus *Monochloracetylchlorid* entstand derselbe Alkohol, den bereits Winogradow [3]) aus Monobromacetylbromid erhalten hatte, nämlich *Methylisopropylcarbinol*. — Das seither noch nicht dargestellte *Dichloracetylchlorid* ist eine charakteristisch riechende, schwere, bei 108° siedende Flüssigkeit, welche durch Wasser nur langsam oder beim Erwärmen zersetzt wird. — Schliesslich spricht Verf. seine Meinung bezüglich des Verlaufes der Reaction zwischen Zinkmethyl und den Säurechloranhydriden aus, glaubt aber, dass die complicirten Erläuterungen, welche Kaschirski's zu seinen analogen Reactionen gegeben hat durch einfachere und ebenso zutreffende ersetzt werden können und eine vollständige Erklärung der Reaction überhaupt nur dann möglich sei, wenn auch die Zwischenproducte isolirt und erforscht seien.

J. Kachler [4]) versuchte durch *Einwirkung von conc. Salpetersäure* auf *gebromte Fettsäuren und gebromte Kohlenwasserstoffe* zu nitrirten Fettsäuren zu gelangen; allein es ergab sich folgendes: 1) *Monobromessigsäure* wird sowohl von gewöhnlicher als auch von rauchender HNO^3 so gut wie nicht angegriffen. — 2) *Aethylenbromid* wird durch Erwärmen mit rauchender HNO^3 vollständig in Monobromessigsäure übergeführt. — 3) *Bromisobuttersäure* liefert

---

1) Ann. Ch. **206**, 254.
2) Berl. Ber. **14**, 2066; nach J. d. russ. phys. chem. Gesellsch. 1881, **1**, 395; Ann. Ch. **209**, 70. (Ausführl. Abhandl.)
3) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 157.
4) Wien. Anz. 1881, 188; Wien. Monatsh. **2**, 558.

mit rauchender HNO^3 α-Oxyisobuttersäure, $(CH^3)^2$-COH-COOH, neben kleinen Mengen eines brom- und stickstoffhaltigen Oeles. Die Versuche werden fortgesetzt.

Jodmethyl wirkt auf *Jodessigsäuremethylester* (aus KJ und $CH^2ClCOOCH^3$ in alkoholischer Lösung) selbst beim Erhitzen auf 320° nicht ein; es entstehen bei dieser Temperatur nur die Zersetzungsprodukte des Methylesters nämlich: C, J, CH^3COOCH^3, CH^3COOH, etwas CH^3J und ein brennbares Gas (CH^4?). Jodmethyl selbst bleibt bei 320—350° völlig unverändert. L. Aronstein und J. M. A. Kramps [1]). Durch besondere Versuche über die *Einwirkung des Bromäthyls* auf *Bromessigsäureäthylester* constatirte L. Aronstein [2]), dass hierbei und analog bei Seinen in Gemeinschaft mit J. M. A. Kramps [3]) angestellten Versuchen eine Dissociation des Brom- (resp. Jod-)äthyls stattfindet. Er erhielt nämlich beim Erhitzen äquivalenter Mengen C^2H^5Br und $CH^2BrCOOC^2H^5$ *Aethylen* unverändertes *Bromäthyl* und freie *Bromessigsäure*, während in dem Falle, dass eine einfache Wanderung des Halogenatoms aus dem Säuremolekül in das Alkylmolekül stattfinden würde, Aethylenbromid und Essigsäureäthylester entstehen müssten. 1) $C^2H^5Br = C^2H^4 + HBr$; $HBr + CH^2BrCOOC^2H^5 = C^2H^5Br + CH^2BrCOOH$. 2) $C^2H^5Br + CH^2BrCOOC^2H^5 = C^2H^4Br^2 + CH^3COOC^2H^5$.

Durch Einwirkung von 2 Mol. Acetanhydrid auf 1 Mol. H^2SO^4 erhielt A. P. N. Franchimont [4]) *Sulfoessigsäure*, deren Blei-, Barium- und Silbersalz Er darstellte. Die mit Hülfe des Bleisalzes gereinigte, freie Säure krystallisirt gut, während die unreine, rohe Säure nicht krystallisirt.

Durch *Oxydation der Isäthionsäure* mittelst Chromsäure erhielt Friedr. Carl [5]) *Sulfoessigsäure*, welche beim Neutralisiren mit Barytwasser das betreffende Barytsalz, $C^2H^2SO^5Ba + H^2O$, mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften lieferte. Die freie Säure, aus dem Barytsalz abgeschieden und durch Ueberführung in das Bleisalz gereinigt, zeigte keinen constanten Schmelzpunkt (68—70°, resp. 72°); ihr Ammon- und Kalksalz sind leicht löslich. — Wird isäthionsaurer Baryt auf 190—210° erhitzt, so findet ähnlich wie bei dem Ammoniaksalz [6]) Anhydridbildung statt,

1) Berl. Ber. 14, 604.
2) Berl. Ber. 14, 606.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 164.
4) Compt. rend. 92, 1054; Sep.-Abdr. aus den Mittheilungen der königl. Akad. d. Wissenschaften, Amsterdam 1881.
5) Berl. Ber. 14, 63.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 150.

und es entsteht als Hauptprodukt *diisäthionsaurer Baryt*; ausserdem fand sich noch eine kleine Menge eines sehr zerfliesslichen Barytsalzes (nicht näher untersucht — Ref.). Die freie *Diisäthionsäure* stellt einen bräunlichen, dicken Syrup dar, welcher nur geringe Neigung zur Krystallisation zeigt.

Paul J. Meyer [1]) theilt mit, dass Phosphorpentasulfid auf freie Mono- und Dichloressigsäure unter tiefergehender Zersetzung einwirke; dagegen liefern ihre Aether beim Erhitzen mit P^2S^5 auf 160—180° *Derivate der gechlorten Thiacetsäuren. Dichlorthiacetsäureäther*, $CHCl^2_COSC^2H^5$, siedet bei 177—178°. Der Aether zersetzt sich mit Wasser allmählich unter Abgabe von H^2S; wässriges NH^3 verursacht Bildung schwarzer Schmieren, während durch alkoholisches NH^3 ein in farblosen Prismen krystallisirendes Salz (dessen Säure nicht definirt wurde — Ref.) entsteht. Aehnlich dargestellt wird der *Monochlorthiacetsäureäther*, Sdp. 166—167°; in allen Eigenschaften dem vorigen ähnlich.

Die von Albert Fitz [2]) früher [3]) beschriebenen *Doppelsalze* (Ca_Ba-, Ca_Sr- und Ca_Pb-Salz) der *Propionsäure* sind *dimorph* nämlich regulär und tetragonal; es lassen sich isomorphe Mischungen des Ca_Ba- und Ca-Pb-Doppelsalzes darstellen, welche je nach dem Vorwiegen des ersteren oder des letzteren Salzes tetragonal resp. regulär krystallisiren. — Calcium- und Bleipropionat bilden noch ein zweites Doppelsalz: $4[(C^3H^5O^2)Ca] + 5[(C^3H^5O^2)Pb] + 12H^2O$; kleine, klare, glänzende reguläre Krystalle. Ein ganz analog zuzammengesetztes Doppelsalz bilden *Calciumbutyrat* und *Bleipropionat*: $4[(C^4H^7O^2)Ca] + 5[C(^3H^5O^2)Pb] + 12H^2O$; prachtvolle, grosse, diamantglänzende, reguläre Krystalle. Schliesslich erwähnt Verf. noch, dass das früher beschriebene propionsaure Magnesiumbarium- und Magnesiumbleidoppelsalz ebenfalls nach derselben Formel zusammengesetzt sei; die ursprünglich angegebene Formel mit dem Molekularverhältniss 1 : 1 : 2½ ist nicht richtig.

Ueber *gebromte Propionsäuren und Acrylsäuren* von Julius Mauthner und Wilhelm Suida [4]). Als Ausgangsmaterial benutzen die Verff. β-*Monbromacrylsäure* (Wagner und Tollens [5])), welche sie aus β-Dibrompropionsäure (Münder und Tollens [6])) darstellten. Durch Einwirkung von Brom wird die β-Monobromacrylsäure in α-β-β-*Tribrompropionsäure*, $CHBr^2_CHBrCOOH$, über-

1) Berl. Ber. 14, 1507.
2) Berl. Ber. 14, 1084.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 156.
4) Wien. Anz. 1881, 22; Wien. Monatsh. 2, 98.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 134.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1873. 121.

geführt. Lange, farblose, monokline Prismen (aus Ligroin) oder Tafeln (aus CS^2), welche in H^2O etwas löslich sind. Schmp. 95° C. Die Säure ist wahrscheinlich mit der Linnemann und Penl[1]) und von Michael und Norton[2]) dargestellten Tribrompropionsäure identisch. Wird eine wässrige Lösung des tribrompropionsauren Bariums auf 130° erhitzt, so zersetzt es sich unter Entwicklung von CO^2 und Abscheidung von $BaBr^2$ und *unsymmetrischem* $C^2H^2Br^2$ (Anschütz[3]), Demole[4])). Durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge geht die Tribrompropionsäure in β-β-*Dibromacrylsäure*, CBr^2=CH_COOH, über. Farblose, warzige Krystalldrusen (aus Ligroïn), leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; Schmp. 85°. Diese Säure ist zweifellos mit der von Jackson und Hill[5]) aus Mucobromsäure erhalten identisch, indem die Eigenschaften des Blei-Silbersalzes, sowie die Zersetzungsprodukte beider Säuren vollständig übereinstimmen. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° zerfällt die Säure in Wasser und Dibromäthylen. Mit Brom erwärmt liefert sie *Tetrabrompropionsäure*, CBr^3_CHBr_COOH; farblose Täfelchen vom Schmp. 125,5—126°. Salze dieser Säure liessen sich nicht darstellen, dieselben sind schon in der Kälte ungemein zersetzlich; die mit $BaCO^3$ neutralisirte, wässrige Lösung der Säure liefert beim Erwärmen auf 70—80° *Tribromäthylen* vom Sdp. 163—164°. Mit alkoholischem Kali vorsichtig behandelt, erhält man aus der Tetrabrompropionsäure die bei 117° schmelzende *Tribromacrylsäure*, CBr^2=CBr_COOH; trikline, säulenförmige, verzerrte Krystalle (einmal trikline, Soda-ähnliche Tafeln). Barium- und Calciumsalz bilden seidenglänzende, verfilzte Nadeln. Die Spaltung in CO^2 und Tribromäthylen tritt bedeutend schwerer ein, als bei der Tetrabrompropionsäure. Versuche eine *Pentabrompropionsäure* darzustellen, blieben erfolglos; nach Ansicht der Verff. scheint diese Säure überhaupt nicht existenzfähig zu sein. — *Dibrompropionsäure* mit alkoholischem Kali gekocht liefert *Acetylen*. — Zum Schlusse besprechen Verff. die Constitution der dargestellten Säuren und machen auf einige Beziehungen zwischen den Schmelzpunkten der gebromten Propionsäuren und Acrylsäuren unter sich aufmerksam.

Wird *α-Brompropionsäureäther* mit einem grossen Ueberschuss von Zinkstaub auf ca 120° erwärmt, so zerfällt derselbe in CO-Gas,

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 159.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 175.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 122.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 139.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 218.

Bromäthyl (wenig), Propionsäureäthyläther und eine kleine Menge einer complicirt zusammengesetzten org. Säure, welche wahrscheinlich Dimethylbernsteinsäure ist. Durch Einwirkung von molecularem Silber auf den Aether entstehen ebenfalls Bromäthyl und Propionsäureäthyläther, aber kein CO; ausserdem bildete sich noch eine bei 230—235° siedende Flüssigheit, welche die Zusammensetzung eines Adipinsäureäthers besass. E. Scherks [1]).

Wird reine bei 85—86° schmelzende Dichloracrylsäure mit 1 Mol. Brom einige Zeit auf 100° erwärmt, so entsteht *α-Dichlordibrompropionsäure,* welche in gut ausgebildeten bei 94—95° schmelzenden, triklinen Prismen krystallisirt. Leicht löslich in H^2O, C^2H^6O und Aether, schwieriger in CS^2, $CHCl^3$ und C^6H^6. *Silbersalz:* flache gezackte Nadeln. *Bariumsalz:* lange, wasserfreie Nadeln. — Wird umgekehrt Chlor in kräftigem Strome durch geschmolzene, 100° warme Dibromacrylsäure geleitet (am besten im directen Sonnenlicht), so entsteht eine von der vorigen ganz verschiedene β-*Dichlordibrompropionsäure;* monokline Prismen; Schmp. 118—120°. *Ag-Salz:* dicke, leicht zersetzliche Nadeln. *Ba-Salz:* Nadeln mit $2H^2O$. Wird die wässrige Lösung dieses Salzes erwärmt so entsteht $BaCl^2$, CO^2 und *Dibromchloräthylen.* Fügt man zu einer Lösung von Dibromacrylsäure 1 Mol. Br, so scheidet sich nach einiger Zeit eine bei 125° schmelzende Tetrabrompropionsäure in schönen, triklinen Prismen aus. H. B. Hill und C. F. Mabery [2]).

Ueber die *Einwirkung des Zinkmethyls auf die Bromanhydride gesättigter α-Monobromsäuren* [3]) theilt M. Kaschirski [4]) folgendes mit: *α-Brompropionylbromid* (1 Mol.) und $Zn(CH^3)^2$ (3 Mol.) liefern einen tertiären Hexylalkohol, nämlich *Dimethylisopropylcarbinol,* ölige, bei 118—119° siedende Flüssigkeit. Als Endprodukt der Reaction zwischen *α-Bromisobutyrylbromid* und $Zn(CH^3)^2$ erhält man das krystallinische, bei 83° schmelzende *Hydrat* des *Pentamethyläthols* von Butlerow [5]). *α-Bromnormalbutyrylbromid* dagegen gibt bei der Einwirkung von $Zn(CH^3)^2$ *Methyläthylisopropylcarbinol.* — Verff. nimmt an, dass die erwähnte Reaction der Bildung tertiärer Alkohole in 3 Phasen verläuft und stellt hierfür die entsprechenden Bildungsgleichungen auf (s. auch Bogomolez, pag. 143.)

Ueber die Produkte der trockenen Destillation des *Kalkiso-*

1) Wien. Anz. 1881, 183; Wien. Monatsh. 2, 541.
2) Berl. Ber. 14, 1679.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 157.
4) Berl. Ber. 14, 2064 nach J. d. russ. phys. chem. Gesellsch. 1881, 1, 73.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 122.

butyrats wurde bereits berichtet [1]). (G. A. Barbaglia und P. Gucci [2])).

Durch Einwirkung von *normalem Butyrylchlorid auf Zinkpropyl* unter guter Abkühlung und Zersetzung der entstandenen, dickflüssigen Masse mit stark verdünnter Schwefelsäure erhielt A. Schtscherbakow [3]) ein bei 150—160° siedendes öliges Produkt. Dasselbe zeigte nach weiterer Reinigung durch Behandlung mit Na, Zersetzen der Natriumverbindung durch Wasser und Destillation über entwässertem Baryt den constanten Siedepunkt 153—154° und erwies sich nicht als ein tertiärer, wie erwartet worden war, sondern als ein *sekundärer Heptylalkohol, Dipropylcarbinol*, $(C^3H^7)^2CHOH$. Durch Oxydation mit $K^2Cr^2O^7 + H^2SO^4$ wurde aus dem Alkohol das bei 141—142,5° siedende *Dipropylketon* erhalten. — Aus dieser Bildung des Dipropylcarbinols ist zu schliessen, dass die Einwirkung der Chloranhydride der Fettsäuren auf zinkorganische Verbindungen der kohlenstoffreicheren Alkoholradicale *nicht* analog der Einwirkung auf die kohlenstoffärmeren Radicale verläuft.

Eine Reihe von Angaben über die Prüfung der *Baldrian-(Valerian-)säure* und der *Valerianate*, wenn es sich um pharmaceutische Präparate handelt, finden sich Arch. Pharm. [3] 18, 72.

Durch Darstellung des Bariumsalzes und des Aethylesters (Sdp. 144—145°) erbrachte Albert Fitz [4]) weitere Beweise für die *Identität der Gährungs-* und *normalen Valeriansäure* [5]).

In dem ätherischen Oele der Früchte von Angelica Archangelica L. wies Rudolph Müller [6]) *Methyläthylessigsäure* [7]) und *Oxymyristinsäure* nach. Letztere Säure krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 51° C. schmelzen und in Wasser unlöslich sind. Ihre Salze, mit Ausnahme des Kaliumsalzes sind in H^2O schwer oder nicht löslich, sie krystallisiren nur schwierig oder bilden amorphe Niederschläge. Die *Benzoylverbindung* der Säure schmilzt bei 68° und krystallisirt aus heissem Alkohol in Form kleiner, weisser Blättchen. — Der grösste Theil des Oeles bestand aus einem *Terpen* von neutraler Reaction und citronenähnlichem Geruch; spez. Gew. 0,8487; Brechungsvermögen 1,481; Sdp. 172,5°. Das Terpen ist ein kräftiger Ozonträger und oxydirt sich leicht an der Luft und im Lichte, wobei *Ameisensäure* entsteht.

1) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 159.
2) Gazz. ch. it. 11, 84.
3) Berl. Ber. 14, 1710.
4) Berl. Ber. 14, 1084.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 546.
6) Berl. Ber. 14, 2476.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 191.

Auf Grund einer neuen, sehr detaillirten Untersuchung der Calcium- und Bariumsalze der *Diäthyl- und Methylpropylessigsäure* spricht Alexander Saytzeff [1]) die Meinung aus, dass die von Ihm [2]) aus Diäthylcarbinolcyanür dargestellte Diäthylessigsäure mit der Hydroäthylcrotonsäure von Howe und Fittig [3]) sowie der Diäthylessigsäure (aus Diäthylmalonsäure) von Conrad [4]) identisch sei.

J. Bredt [5]) studirte die Einwirkung von HNO^3 auf Fettsäuren, welche die Isopropylgruppe enthalten. *Isocapronsäure* (Schmp. 200°; aus Gährungsamylalkohol dargestellt) liefert nach 126-stündigem Kochen mit reiner concentrirter HNO^3 eine *Lactonsäure* der Formel:

$$\underbrace{OC\text{-}CH^2\text{-}CH^2}_{\text{———O———}}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH^3\\COOH\end{matrix}$$

, welche ebenso durch Oxydation des Lactons der Isocapronsäure [6]) mit HNO^3 entsteht (vergl. auch im Abschnitt »*Lactone*«). — Bei der Oxydation der *Isovaleriansäure* entstehen 3 Producte: 1) ein indifferenter, krystalliner, stickstoffhaltiger Körper, welcher sich beim Stehen an der Luft sehr rasch verflüchtigt; 2) *Methyloxybernsteinsäure*, Schmp. 106°, (Demarçay [7]), Morris [8])); 3) eine stickstoffhaltige Säure (? Nitrovalerian- oder Nitroangelicasäure; Desaignes [9])). *Isobuttersäure* lieferte keine definirbaren Producte. — Bemerkenswerth ist, dass nur die *eine* Methylgruppe des Isopropylrestes der Isocapronsäure in die Carboxylgruppe übergeführt werden kann, und es ist wahrscheinlich, dass solche Säuren, welche 2 Carboxylgruppen an demselben C-Atome enthalten, durch directe Oxydation mittelst HNO^3 überhaupt nicht gebildet werden oder diesem Oxydationsmittel gegenüber so unbeständig sind, dass sie sich nach ihrer Entstehung sofort weiter zersetzen.

Ueber die *Isoheptylsäure* [10]) aus β-Hexyljodür von O Hecht [11]). Ausführliche Abhandlung.

ALDEHYDE.

J. Gustav Schmidt [12]) prüfte das Verhalten vieler *Aldehyde, Ketone, Alkohole* und *Phenole*, sowie einiger ihrer Derivate, gegen

1) J. pr. Ch. [2] **23**, 288.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 181.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 194.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 189.
5) Berl. Ber. **14**, 1780.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 179.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 180.
8) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 218.
9) Ann. Ch. **79**, 374.
10) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 182.
11) Ann. Ch. **209**, 309.
12) Berl. Ber. **14**, 1848.

Fuchsinschwefligsäure (erhalten durch Einleiten von SO^2 in eine Fuchsinlösung bis zur Entfärbung). Die erstere Körperklasse gibt mit diesem Reagens eine intensive *violettrothe Färbung*, die übrigen geben entweder nur sehr schwache oder gar keine Färbung, so dass diese Reaction als *für die Aldehyde characteristisch* zu betrachten ist. *Chloralhydrat* gibt ebenfalls keine Reaction, während *Chloral* selbst sofort die Färbung bewirkt; Verf. sieht hierin einen Beweis für die Glycolnatur des Chloralhydrats.

B. Tollens[1]) bringt einige Notizen über *Aldehyd-* und *Jodoformreactionen*, auf welche wir hiermit aufmerksam machen, da die Abhandlung sich nicht wohl zum Auszug eignet.

Karl Garzarolli-Thurnlackh[2]) begann Untersuchungen über die *Einwirkung* von *Zinkäthyl* und *Zinkmethyl* auf *gechlorte Aldehyde.* Lässt man eine ätherische Lösung von Chloral langsam zu einer ätherischen Zinkäthyllösung zutröpfeln, so beginnt sofort unter mässiger Gasentwicklung eine ruhig verlaufende Reaction, und die Masse erstarrt allmählich zu einem Krystallbrei. Der Chlorgehalt der Krystalle entspricht der Formel: $CCl^3\text{_}COH^2(ZnC^2H^5)$. Nach 14-tägigem Stehen trägt man das Reactionsproduct in kleinen Mengen in Wasser ein; es scheidet sich dabei unter Aethan-Gasentwicklung ein schweres Oel ab, dessen Hauptmenge bei 151° siedet und in einer Kältemischung erstarrt. Die grossblättrigen, rhombischen Krystalle sind *Trichloräthylalkohol*, CCl^3CH^2OH; sie sind in Wasser wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich; Schmp. 17,8° C., spez. Gew. 1,55 bei 23,3°. Durch Erhitzen mit Acetylchlorid erhält man daraus den *Essigsäuretrichloräthylester*, eine farblose, ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit; Sdp. 167° (Druck = 736 mm), oder 71° C. (unter 18,3 mm Druck) spez. Gew. 1,3907 bei 23,3° C. Durch Oxydation mit rauchender HNO^3 erhält man aus dem Trichloräthylalkohol *Trichloressigsäure.* Kalilauge dagegen führt den Alkohol bei gemässigter Einwirkung zum grössten Theil in *Trichloräthylglycolsäure*, $(CCl^3CH^2)OCH^2COOH$, über. Diese Säure krystallisirt in kleinen, rhombischen Blättchen vom Schmp. 69,5° C. und ist in Alkohol, Aether und kochendem H^2O leicht, in kaltem H^2O schwer löslich. *Calciumsalz*, $(C^4H^4Cl^3O^3)^2Ca + 3H^2O$, glänzende Nadelbüschel, leicht löslich. *Silbersalz:* wasserfreie, dünne, breite Nadeln. — Ausser dieser Säure entsteht gleichzeitig noch *Monochloressigsäure;* letztere ist indessen offenbar nur ein Zersetzungsprodukt der Trichloräthylglycolsäure durch KOH.

---

1) Berl. Ber. **14**, 1950. 2) Ann. Ch. **210**, 63.

Für die Bildung der neuen Säure stellt Verfasser folgende Gleichung auf:

$$2CCl^3CH^2OH + 4KOH = (CCl^3CH)_O_CH^2COOK + 3KCl + 3H^2O.$$

— Die Einwirkung des Zinkäthyls auf Chloral besteht sonach nur in der Reduction des letzteren zu dem entsprechenden Trichloräthylalkohol. — Lässt man in ganz analoger Weise Zinkmethyl und Chloral auf einander wirken, so erhält man *Trichlorisopropylalkohol*, $\begin{matrix}CCl^3\\CH^3\end{matrix}\rangle CH(OH)$; kleine, farblose Nadeln, welche bei 49,2° schmelzen, schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimiren und zwischen 150—160° unzersetzt sieden. Die Reaction verläuft im Sinne folgender Gleichungen:

$$\text{I. } CCl^3COH + Zn(CH^3)^2 = \begin{matrix}CH^3\\CCl^3\end{matrix}\rangle CH_O_Zn(CH^3),$$

$$\text{II. } \begin{matrix}CH^3\\CCl^3\end{matrix}\rangle CH_O_Zn(CH^3) + 2H^2O = CH^4 + Zn(OH)^2 + \begin{matrix}CH^3\\CCl^3\end{matrix}\rangle CHOH.$$

Ueber die Eigenschaften des *Metaldehyds* machen Hanriot und Oeconomides [1]) einige Mittheilungen. Verf. untersuchten die Löslichkeit desselben in Chloroform, Benzin und Aldehyd, sowie die Dissociation bei gewöhnlicher Temperatur in trockenem Zustande und in Lösungen, und bestimmten ferner die Dampfdichte des Metaldehyds. Unter Einhaltung bestimmter Vorsichtsmassregeln und unter Berücksichtigung der partiellen Dissociation, erhielten Sie Zahlen, welche der Formel $3(C^2H^4O)$ ziemlich entsprechen. Vielen Reagentien gegenüber ist der Metaldehyd entweder sehr indifferent, oder er geht, wenn überhaupt eine Einwirkung stattfindet, zunächst in gewöhnlichen Aldehyd über und liefert dieselben Producte wie dieser.

Wurtz [2]) macht darauf aufmerksam, dass bei der *Darstellung des Aldols* die Dauer der Einwirkung der Salzsäure eine sehr wichtige Rolle spielt. Verarbeitet man gewöhnlichen Aldehyd, so verdünnt man denselben mit dem gleichen Gewicht Wasser von 0° und trägt dieses Gemisch portionenweise in 2 Theile gut gekühlte, gewöhnliche Salzsäure ein; bei Anwendung von Paraaldehyd nimmt man auf 1 Th. desselben ein abgekühltes Gemisch von 2 Th. Salzsäure und 1 Th. Wasser. Verf. erhielt bei verschiedenen Versuchen aus je 2 Kilogramm Aldehyd unter sonst ganz gleichen Bedingungen nach 3-tägiger Einwirkung der HCl bei 15°: 497 gr Aldol vom Sdp. 85—105° bei 10 mm Druck, nach 8-tägiger Einwirkung: nur

1) Compt. rend. 93, 463. 2) Compt. rend. 92, 1438.

320 gr Aldol und 117 gr Dialdan, nach 12-tägiger Einwirkung nur 75 gr Aldol, welches ausserdem grosse Neigung zeigt, in H^2O und Crotonaldehyd zu zerfallen. Nach W. verläuft die Bildung des Aldols in 2 Stadien: I. $CH^3CHO + HCl = CH^3_CH\left\langle{OH \atop Cl}\right.$ und

II. $CH^3_CH\left\langle{OH \atop Cl}\right. + CH^3_CHO = CH^3_CH\left\langle{OH \atop CH^2_CHO}\right. + HCl.$

M. Hanriot [1]) untersuchte das bereits von Lieben [2]) durch Einwirkung von Salzsäure auf Acetaldehyd dargestellte *Aethyliden-oxychlorid.* Kühlt man den Aldehyd gut ab und leitet man einen langsamen HCl-Strom durch denselben, so erhält man zunächst eine unter 40 mm Druck bei 25° siedende Verbindung $C^2H^4O \cdot HCl$, welche unter Wasserabspaltung äusserst leicht in *Aethylidenoxy-chlorid* übergeht. Letzteres entsteht sofort, wenn man einen raschen Strom HCl durch auf 0° abgekühlten Acetaldehyd leitet. Das Aethylidenoxychlorid, dem Verf. die Formel $CH^3CHCl_O_CHClCH^3$, d. s. symmetrischer Dichloräther, zuschreibt, siedet bei 58—60° (40 mm Druck) und liefert mit Ammoniak in ätherischer Lösung das in Nadeln krystallisirende Salz $(CH^3CHNH^2)^2O \cdot 2HCl$, welches an der Luft rasch HCl verliert, und dessen wässrige Lösung sich bald bräunt. — Als Nebenprodukt bei der Darstellung des Aethyliden-oxychlorids trat die Verbindung $C^8H^{12}OCl^2$ auf, welche sich vom Crotonaldehyd in derselben Weise ableitet, wie Aethylidenoxychlorid von Acetaldehyd. Man erhält bei Verarbeitung von 2000 gr Aldehyd ca 50 gr der Verbindung $C^8H^{12}OCl^2$ und 1800 gr $C^4H^8OCl^2$.

P. Cazeneuve [3]) berichtet über eine moleculare, leicht zersetzliche *Verbindung des Camphers* mit *Acetaldehyd* [4]).

Beiträge zur Kenntniss der *Trigensäure* von J. Herzig [5]). Verf. untersuchte die von Liebig und Wöhler [6]) durch Einwirkung von Cyansäure auf Aldehyd dargestellte Trigensäure. Er fand, dass die Säure bei der Einwirkung von Barythydrat allen Stickstoff als Ammoniak abgebe, wie es bekanntlich Harnstoff und Biuret auch thun. Der trocknen Destillation unterworfen liefert die Trigensäure sehr viel NH^3 resp. carbaminsaures Ammon und eine kleine Menge einer öligen Basis, welche vornehmlich aus *Collidin (nicht* Chinolin, wie Liebig und Wöhler angeben) besteht. Sehr wahrscheinlich ist dieses Collidin mit dem von Baeyer und Ador [7]) dargestellten

1) Compt. rend. **93**, 302.
2) Compt. rend. **56**, 662.
3) Bull. soc. chim. **36**, 650.
4) Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1880, 168.
5) Wien. Anz. 1880, 150; Wien. Monatsh. **2**, 398.
6) Ann. Ch. **59**, 296.
7) Ann. Ch. **155**, 294.

Aldehydcollidin identisch. — Mit Jodmethyl und Methylalkohol einige Stunden auf 120—130° erhitzt, zersetzt sich die Trigensäure und liefert CO^2, viel NH^3 und nur sehr wenig Methylamin. Dieselbe Zersetzung tritt auch beim Harnstoff und Biuret ein. Im Verhalten gegen HCl zeigt die Säure ebenfalls grosse Analogie mit diesen beiden Verbindungen. Oxydationsmittel (HNO^3, Bromwasser) führen die Trigensäure glatt in *Cyanursäure* über; mit unterbromigsaurem Natron (Hüfner's Reagens) wird kein Stickstoff entwickelt. Verf. kommt zu dem Schluss, dass Trigensäure in der That *Aethylidenbiuret* ist, und stellt für dieselbe, auf Grund der glatten Umwandlung in Cyanursäure bei der Oxydation und des Verhaltens gegen NaOBr, die *Constitutionsformel* $NH\langle{}^{CO_NH}_{CO_NH}\rangle CH_CH^3$ auf.

Dichloraldehydhydrat fand Richard Friedrich[1]) unter den Nebenprodukten bei der Darstellung des Butylchlorals aus Paraldehyd und Chlor nach Pinner[2]). Die Verbindung schied sich nach einigen Monaten aus der zwischen 98° und 100° siedenden Fraction aus; sie bildet anscheinend monokline Krystalle, welche in Wasser, Aether und Benzol löslich sind und bei 43° schmelzen. Bei der Destillation mit conc. H^2SO^4 gibt die Verbindung ein klares, leicht bewegliches Destillat von *Dichloraldehyd*, welches bald zu einer amorphen, paraffinähnlichen, spröden Masse erstarrt.

Laura M. Passavant[3]) bestimmte das spezifische Volum des *Chlorals* bei seinem Siedepunkt zu **107,37**, welcher Werth dem nach Thorpe's[4]) Beobachtungen (C=11, Cl=22,7, H=5,5, O=12,2) berechneten (107,8) sehr nahe kommt.

Leitet man durch Chloral oder Bromal einen Strom HJ-Gas, so entsteht unter HCl- resp. HBr-Entwicklung *Jodal*. Armand Bertrand[5]). (Nähere Angaben fehlen. Ref.)

Nach einer vorläufigen Mittheilung von W. W. J. Nicol[6]) soll bei der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf *Chloralhydrat* ein Gemenge von *Thioglyoxylsäure* und *Thioameisensäure* entstehen.

Nach Aufnahme von *Chloralhydrat* tritt im Harn die *linksdrehende Urochloralsäure*[7]) auf, welche von Külz[8]) aus Hundeharn in grösserer Menge erhalten wurde. Das *Natriumsalz* kry-

1) Ann. Ch. **206**, 251.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 153.
3) Ch. Soc. J. 1881, 53.
4) Ch. Soc. J. 1880, 141—226.
5) Monit. scient. [3] **11**, 493.
6) C.Bl. **12**, 178; nach Chem. News **43**, 43.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 405.
8) Berl. Ber. **14**, 2291.

stallisirt schön und hat nach K. die Formel $C^8H^{12}Cl^3O^7Na$; es wirkt besonders nach dem Kochen mit Mineralsäuren reducirend. Nach Aufnahme von *Chloroform* tritt keine Urochloralsäure auf; dagegen enthält der Kaninchenharn nach Aufnahme von *Trichloressigsäure* gährungsfähigen, rechtsdrehenden Zucker. — Nach *Butylchloralhydrat* erhielt Külz aus Hundeharn *linksdrehende Urobutylchloralsäure.* Diese Säure sowohl, als auch die Urochloralsäure liefern nach mehrstündigem Kochen mit fünfprocentiger Salzsäure neben einem chlorhaltigen Körper eine *rechtsdrehende,* stark reducirend wirkende *Säure.*

L. Claisen [1]) hat Untersuchungen über die *Condensationen der Aldehyde mit Acetessig- und Malonsäureester* begonnen. Leitet man in ein gut gekühltes Gemisch gleicher Molecüle Aldehyd und Acetessigester trocknes HCl-Gas bis zur Sättigung ein, und lässt dasselbe 12—24 Stunden lang stehen, so färbt sich die Masse dunkelgelb und liefert nach dem Ausgiessen in Eiswasser, Waschen mit Sodalösung und Trocknen über $CaCl^2$ ein bei 210—212° siedendes, eigenthümlich riechendes, in Wasser unlösliches Oel von der Formel $C^8H^{12}O^3$, welches sich mit Brom sehr leicht zu einem Dibromid vereinigt und durch Kalilauge gelöst (verseift) wird. Verf. bezeichnet den Körper als *Acet-Aethylidenessigäther,* $\begin{matrix} CH^3CH \\ CH^3CO \end{matrix}{\gtrless}C\text{-}COOC^2H^5$. — In ganz derselben Weise wird aus Benzaldehyd und Acetessigäther der *Acet-Benzylidenessigäther,* $\begin{matrix} C^6H^5CH \\ CH^3CO \end{matrix}{\gtrless}C\text{-}COOC^2H^5$, dargestellt; dickflüssiges, hellgelbes, stark lichtbrechendes Oel von angenehmem Geruch, Sdp. 180—183° bei 17 mm und 295—297° bei gewöhnlichem Druck. Mit Brom liefert die Verbindung ein bei 97° schmelzendes Dibromid. — In analoger Weise erhält man ferner aus Benzaldehyd und Malonsäureäther den *Benzylidenmalonsäureäther,* $C^6H^5CO{=}C{=}(COOC^2H^5)^2$; Sdp. 190—193° bei 17 mm Druck. (Ausführlichere Untersuchungen über den Verlauf der besprochenen Reaction und eingehenderes Studium der beschriebenen Körper werden in Aussicht gestellt.)

Lieben und Zeisel [2]) bemerken hierzu, dass Sie sich seither ebenfalls mit Versuchen über *Aldehydcondensationen* beschäftigt haben, und theilen ferner mit, dass Ihnen die Condensation des Propionaldehyds mit Acetaldehyd zu C^5H^8O *(? Aldehyd* der *Tiglinsäure)* gelungen sei.

---

1) Berl. Ber. **14**, 345.

2) Berl. Ber. **14**, 932.

N. Ljubawin [1]) empfiehlt die Darstellung von *Glyoxal* durch Einwirkung von HNO^3 auf Aldehyd. Die Ausbeute ist um $^1/_8$ grösser als bei directer Oxydation des Alkohols. Die bei der Oxydation des Aldehyds entweichenden Gase enthalten (am dritten Tag nach Beginn des Versuches) 73,1 % N^2O, 7,4 % N und 19,5 % CO^2, H^2O- und C^2H^4O-Dämpfe. Der Oxydation, welche merkwürdigerweise nur dann vor sich geht, wenn die HNO^3 Stickstofftetroxyd enthält, geht eine Polymerisation des Aldehyds zu Paraldehyd voraus.

Durch Einwirkung von Cyanammon auf *Glyoxal* und Kochen des Reactionsproductes mit verdünnter H^2SO^4, erhielt N. Ljubawin [2]) eine krystalline *Diamidobernsteinsäure*, welche ein blaues Kupfersalz $CuC^4H^6N^2O^4 + 2H^2O$, lieferte. Nach den Eigenschaften dieses Salzes zu urtheilen, ist die auf diese Weise erhaltene Säure von der aus Dibrombernsteinsäureester erhaltenen Diamidobernsteinsäure (vergl. Claus und Helpenstein in diesem Bericht) ganz verschieden.

Heinrich Goldschmidt [3]) nahm die seinerzeit von Wyss [4]) begonnenen Untersuchungen über *Glyoxalin* wieder auf. Das nach Vorschrift von Wyss dargestellte Glyoxalin wurde durch Behandlung mit Jodmethyl in das Jodmethylat übergeführt. Das aus dem Jodmethylat nach der Behandlung mit AgCl durch Fällen mit $PtCl^4$ erhaltene *Chloroplatinat*, $[C^3H^3(CH^3)N^2CH^3Cl]^2 + PtCl^4$ krystallisirt in orangegelben Blättern. Wird das Jodmethylat durch Silberoxyd in das entsprechende Oxydhydrat übergeführt und dieses der trocknen Destillation unterworfen, oder destillirt man geradezu nach A. W. Hofmann's Vorgang das Jodmethylat über Aetzkali, so geht, neben NH^3, $(CH^3)^2HN$ und $(CH^3)^3N$, ein bei 195° siedendes Oel von der Zusammensetzung $C^4H^6N^2$ über. Dieser Körper ist eine starke Base; löslich in H^2O, Alkohol und Aether; spez. Gew. 1,0359 bei 23°. Seine Zusammensetzung ist die eines *Methylglyoxalins*; durch vergleichende Untersuchung der sowohl aus dem Glyoxalin selbst, als auch aus der neuen Base mit Hülfe von Jodmethyl dargestellten Ammoniumverbindungen wurde indessen nachgewiesen, dass die neue Base mit dem aus dem Glyoxalin sich in einfacher Weise ableitenden Methylglyoxalin *nicht* identisch ist. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass wenigstens 2 *isomere* Methylgly-

1) Berl. Ber. **14**, 1713; 2685; nach J. d. russ. phys. chem. Gesellsch. 1881, (1) 329; 495.
2) Berl. Ber. **14**, 1713; nach J. d. russ. phys. chem. Gesellsch. 1881, (1) 329.
3) Berl. Ber. **14**, 1844.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 229.

oxaline existiren. Soweit sich aus der Uebereinstimmung der physikalischen Eigenschaften schliessen lässt, scheint die neue Base mit Wallach's *Oxalmethylin* (vergl. diesen Bericht) identisch zu sein. — Wird die neue Base durch Behandlung mit Jodmethyl in das Jodmethylat und letzteres durch Silberoxyd in das Ammoniumoxydhydrat übergeführt, so erhält man bei der trocknen Destillation dieses letzteren die ursprüngliche Base wieder; dieselbe verhält sich also hierbei wie alle übrigen tertiären Basen.

Das bereits von Geuther und Cartmel [1]) dargestellte und von Krestownikoff [2]) näher untersuchte *Acroleïnchlorhydrat (β-Chlorpropionaldehyd)* wurde neuerdings von E. Grimaux und P. Adam [3]) dargestellt, und theilen Verff. über die Darstellung und Eigenschaften desselben Folgendes mit: Sättigt man gut gekühltes Acroleïn mit trocknem HCl-Gas, so erhält man eine halb ölige, halb krystalline Masse. Der ölige Theil, durch Filtration von dem festen getrennt, ist der eigentliche (noch nicht polymerisirte) *β-Monochlorpropionaldehyd*, C^3H^5ClO. Man reinigt denselben durch Destillation im Vacuum, wobei er zwischen 45—50° (10 mm Druck) übergeht; farbloses, alkalische Cu-Lösung leicht reducirendes Oel, welches sich in Berührung mit Salzsäure in kurzer Zeit polymerisirt und in festen *Parachlorpropionaldehyd*, $3(C^3H^5ClO)$, übergeht. Die oben erwähnte, im Rohprodukt auftretende Krystallmasse ist ebenfalls Parachlorpropionaldehyd. Durch Abpressen und Destillation im Vacuum erhält man die Verbindung rein. Unter einem Druck von 12—15 mm destillirt der Paraaldehyd unzersetzt bei 170—175°, bei gewöhnlichem Druck destillirt er zwischen 130° und 170°, indem er in den monomolecularen Aldehyd übergeht. Aus Alkohol krystallisirt, bildet der Parachlorpropionaldehyd durchsichtige Nadeln (Schmp. 33,5°); er reducirt alkalische Cu-Lösung nicht und ist überhaupt sehr beständig. Wasser, Baryt, Silber und Bleiacetat sind ohne Einwirkung auf den Parachlorpropionaldehyd. Bei der Destillation über Kali liefert derselbe *Metacroleïn*, $C^9H^{12}O^3$, durchsichtige Blättchen vom Schmp. 45—46°, welche bei 160° sich zu dissociiren anfangen und sich mit Brom zu einem in perlmutterglänzenden Nadeln krystallisirenden *Dibromid* vereinigen.

Das durch Einwirkung von Brom auf Acroleïn entstehende *Acroleïnbromid (Dibrompropionaldehyd)* ist von E. Grimaux und P. Adam [4]) untersucht worden. Es siedet unter 5—6 mm Druck

1) Ann. Ch. **112**, 1.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 180.
3) Compt. rend. **92**, 300; Bull. soc. chim. **36**, 21.
4) Bull. soc. chim. **36**, 136.

bei 79—85° und stellt eine farblose, dicke, die Schleimhäute der Augen und Respirationsorgane stark reizende Flüssigkeit dar, welche sich an der Luft oder in Berührung mit einer kleinen Menge HBr in eine gummiartige Masse verwandelt. Durch Sättigen mit Salzsäuregas und längeres Stehenlassen wird die Verbindung theilweise in krystallisirtes *Metacroleïnbromid* übergeführt, welches indessen nur im Zustand grösster Reinheit beständig ist, sonst aber rasch in eine amorphe Masse übergeht. Der Schmelzpunkt variirt in Folge partieller Dissociation beim Erwärmen von 72 – 84°, je nachdem man langsam oder rasch erwärmt. Mit Natriumalkoholat in der Kälte behandelt, liefert das Metacroleïnbromid ein polymeres *Monobromacroleïn*, $3(C^3H^3BrO)$; kleine Nadeln, welche bei 77—78° schmelzen und mit Wasserdämpfen schwer flüchtig sind. Bei der Destillation mit H^2SO^4 erhält man daraus das gewöhnliche Monobromacroleïn als ein in Wasser lösliches, furchtbar stechend riechendes Oel. — Lässt man Natriumalkoholat auf Metacroleïnbromid in der Wärme einwirken, so erhält man einen bromhaltigen, bei 140° schmelzenden Körper, $C^9H^7BrO^3$, welcher alle Reactionen einer Propargylverbindung zeigt.

P. van Romburgh [1]) untersuchte die beiden Nebenproducte, welche bei der Darstellung des *Allylidenchlorids* durch Einwirkung von PCl^5 auf Acroleïn entstehen. Geuther hatte dieselben für identisch mit α-Chlorallylchlorid und gewöhnlichem Trichlorhydrin erklärt. P. v. R. isolirte nun eine bei 109—110° siedende Flüssigkeit, welche nach Verf.'s Ansicht identisch ist mit dem von Friedel und Silva erhaltenen *β-Chlorallylchlorid*, $CH^2Cl_CH{=}CHCl$. In der That kommt der Verbindung diese Constitutionsformel zu; denn sie liefert beim Chloriren ein bei 179—180° siedendes *Tetrachlorpropran*, $CH^2Cl_CHCl_CHCl^2$, welches ebenfalls durch Chloriren des Allylidenchlorids $CH^2{=}CH_CHCl^2$ entsteht. Die von Hartenstein für dieses Tetrachlorpropan angegebene Formel $CH^2Cl_CCl^2_CH^2Cl$ und Sdp. 171° sind nicht richtig. — α-Chlorallylchlorid konnte unter den Nebenprodukten nicht nachgewiesen werden; dagegen wurde noch ein *isomeres Trichlorpropan*, $CH^2Cl_CH^2_CHCl^2$ (Sdp. 146—148°, spez. Gew. 1,362 bei 15°) rein dargestellt, welches sonach mit dem gewöhnlichen Trichlorhydrin, $CH^2Cl_CHCl_CH^2Cl$, nicht identisch ist. Durch Einwirkung von Kalilauge entsteht daraus hauptsächlich Allylidenchlorid und wenig β-Chlorallylchlorid. Das nämliche Trichlorpropan bildet sich auch

1) Compt. rend. 92, 1110.

bei der Einwirkung von PCl^5 auf Acroleïnchlorhydrat (β-Chlorpropionaldehyd [1])); die Synthese desselben aus Allylidenchlorid und HCl-Gas gelang indessen nicht.

Condensationsprodukte des *Isobutyraldehyds* stellte W. Fossek [2]) nach dem Verfahren von Lieben und Zeisel (Erhitzen des Aldehyds mit conc. Natriumacetatlösung auf 170°) dar. Der Aldehyd wurde nach Lipp's Vorschrift [3]) bereitet; er siedete bei 60—64°. Durch Einwirkung des Natriumacetats entstehen im wesentlichen 2 Produkte, deren eines mit H^2O-Dämpfen flüchtig ist und nach sorgfältiger Reinigung durch fractionirte Destillation (im Vacuum und zuletzt unter gewöhnlichem Druck) bei 149—151° siedet. Es ist ein farbloser, angenehm ätherartig riechender Körper von der Zusammensetzung $C^8H^{14}O^4$, der sich durch die Eigenschaften, mit $HNaSO^3$ eine krystalline Verbindung zu geben, ammoniak. Silberlösung zu reduciren und Brom zu addiren, als *ungesättigter Aldehyd* characterisirt. Bei der Oxydation mit $K^2Cr^2O^7 + H^2SO^4$ entstehen Essigsäure und Isobuttersäure, bei der Oxydation mit Luft entsteht neben Essigsäure eine Säure von der Formel $C^8H^{14}O^2$. — Das zweite, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Condensationsproduct wurde durch Destillation im Vacuum gereinigt und stellt ein unter 18 mm Druck bei 136—138° siedendes Oel dar, welches, wie aus den Analysen und Dampfdichtebestimmungen zu folgern, eine *dimoleculare Modification* des *Isobutyraldehyds*, $C^8H^{16}O^2 = 2(C^4H^8O)$, ist. Mit $HNaSO^3$ gibt der Körper eine krystalline Verbindung und reducirt ammoniakalische Silberlösung. Bei der Oxydation mit $K^2Cr^2O^7 + H^2SO^4$ entsteht nur *Isobuttersäure*.

Ueber die Darstellung des *Isobutylacetals* durch Einleiten von Salzsäure in ein Gemisch von Isobutylaldehyd und absol. Alkohol und Behandeln des entstandenen Productes mit $NaOC^2H^5$: vergl. pag. 132. — Enthält bei dieser Darstellungsweise des Isobutylacetals das Natriumäthylat Aetznatron, so resultiren nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade und Zersetzen durch Wasser nur Spuren von Isobutylacetal. Hauptproduct ist ein farbloser, dicköliger, angenehm ätherisch riechender Körper; Sdp. 223° bei 756,8 mm, spez. Gew. 0,9415 bei 0°. Verf. gibt dieser Verbindung die Formel:

$$\begin{matrix}(CH^3)^2{=}C{=\!=}CH \\ \qquad\qquad >O \\ (CH^3)^2{=}CH{-}CH{-}OC^2H^5\end{matrix}$$

. — S. Oeconomides [4]).

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 180.
2) Wien. Anz. 1880, 196; Wien. Monatsh. **2**, 614.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 169.
4) Bull. soc. chim. **35**, 500; **36**, 210.

Beim Durchleiten von HCl-Gas durch *Isobutylaldehyd* tritt nach S. Oeconomides [1]) zunächst Polymerisation desselben zu festem Paraisobutylaldehyd ein, allmählich aber trennt sich die wieder flüssig gewordene Masse in 2 Schichten, von denen die untere ausser HCl eine schwarze, harzige Materie enthält. Die obere Schichte wird nach dem Waschen und Trocknen wiederholt im Vacuum destillirt und siedet dann unter 771,6 mm Druck bei 230—231° (Thermometer ganz im Dampf); farbloses, dickes Oel von der Zusammensetzung $C^8H^{14}O$, Dichte = 0,9575 bei 0°. Brom wird ohne HBr-Entwicklung von dem Körper absorbirt. — Die Constitution der erwähnten Verbindung soll noch festgestellt werden.

Durch Einwirkung von PCl^5 auf *Isobutylaldehyd* und Zersetzung des Reactionsproductes mit Eiswasser erhielt S. Oeconomides [2]) ein Oel, welches durch Waschen mit Wasser und Schütteln mit $HNaSO^3$ gereinigt wurde. Aus demselben wurden durch fractionirte Destillation *Monochlorisobutylen*, $(CH^3)^2{=}C{=}CHCl$, (flüssig, Sdp. 66—70°, spez. Gew. 0,9785 bei 12°) und *Isobutylidenchlorid*, $(CH^3)^2{=}CH_CHCl^2$ (Hauptproduct, flüssig, Sdp. 103—105°, spez. Gew. 1,0111 bei 12°) isolirt. Mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak erhitzt, liefert das Isobutylidenchlorid basische Verbindungen, mit deren Untersuchung Verf. noch beschäftigt ist.

Durch *Einwirkung von Zinkäthyl auf Butylchloral* erhielt Karl Garzarolli-Thurnlackh [3]) einen primären *Trichlorbutylalkohol*. Derselbe stellt eine in Prismen krystallisirende, bei 61,5° schmelzende Substanz dar, welche bei der Oxydation *Trichlorbuttersäure* und mit Acetylchlorid einen bei 130—132° (unter 70 mm Druck) siedenden *Trichlorbutylessigester* liefert. — Auf eine Discussion zwischen Georg Wagner [4]) einerseits und K. G.-T. und L. Pebal [5]) andrerseits können wir einfach verweisen, umsomehr da es sich nur um rein persönliche Angelegenheiten handelt.

Newburg [6]) beschreibt ausführlich das von Wurtz [7]) entdeckte Verfahren der Darstellung von *Crotonaldehyd* durch Condensation von Acetaldehyd mit Salzsäure und Erhitzen des entstandenen, unter einem Druck von 20 mm bei 85—120° siedenden Aldols auf 140—150°. Das Erhitzen geschieht am besten in einer Retorte unter gewöhnlichem Luftdruck, oder weniger gut mit 1/3 Theil

1) Bull. soc. chim. **36**, 209.
2) Compt. rend. **92**, 884; Bull. soc. chim. **35**, 497.
3) Berl. Ber. **14**, 2759.
4) Berl. Ber. **14**, 2556.
5) Berl. Ber. **14**, 2759; 2760.
6) Compt. rend. **92**, 196.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 99; 100.

H^2O unter erhöhtem Druck. Man erhält aus 1000 gr Paraaldehyd 120—125 gr Crotonaldehyd vom Sdp. 103—104°.

Ueber die Darstellung und Eigenschaften des *Sulfovaleraldehyds* nach G. A. Barbaglia [1]) ist bereits berichtet [2]).

KETONE.

A. Deichmüller und B. Tollens [3]) konnten in dem die rothe Eisenchlorid-Reaction gebenden Harn eines an Diabetes mellitus und Typhus erkrankten jungen Mannes reichliche Mengen *Aceton* (22,5 gr aus 40 Liter harn) nachweisen. Alkohol konnte kaum in Spuren aufgefunden werden, so dass die Annahme die Ursache der Eisenreaction sei in der Anwesenheit von *Acetessigester* zu suchen, welcher bei der Destillation des Harnes in Aceton und Alkohol gespalten werde, durchaus unhaltbar ist. Wahrscheinlich ist es die freie *Acetessigsäure,* welche die rothe Eisenchloridreaction in gewissen diabetischen Harnen verursacht.

Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von *Methylchloracetol,* $(CH^3)^2CCl^2$, (Friedel [4])) mit Silberacetat auf 100° erhielt W. Spring [5]) *Aceton* gemäss der Gleichung:

$$(CH^3)^2CCl^2 + 2Ag(C^2H^3O^2) = (CH^3)^2CO + 2AgCl + (C^2H^3O)^2O.$$

Analog wurde durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Natriumthioacetat auf Methylchloracetol *Thiaceton* dargestellt; letztere Verbindung wurde seither nur durch Einwirkung von P^2S^3 auf Aceton erhalten.

A. Pinner [6]) hat eine eingehende Untersuchung über die *Condensationsvorgänge* des *Acetons* begonnen. Versuche, die in dem mit Salzsäure gesättigten Aceton vorhandenen Salzsäureverbindungen [7]) des Mesityloxyds und Acetonphorons zu isoliren, blieben erfolglos, dagegen gelang es nach Simpson's [8]) Vorgang durch Einwirkung von Cyankalium auf das rohe, durch Salzsäure aus dem Aceton gewonnene, dunkelbraune Oel eine Reihe gut characterisirter Derivate darzustellen. Man verfährt dabei am besten in der Weise, dass man 1 Th. des rohen, mit Soda gewaschenen Oels mit 6—8 Th. Alkohol (75—80 %) und 1/2 Th. reinem Cyankalium 10 Stunden lang kocht, erkalten lässt und filtrirt. Der auf dem

1) Gazz. ch. it. **11**, 95.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 170.
3) Ann. Ch. **209**, 22.
4) Liebig, Jahresber. f. Ch. 1857, 270.
5) Bull. Acad. Belg. [3] **1**, 462; 484; Berl. Ber. **14**, 758.
6) Berl. Ber. **14**, 1070.
7) Baeyer, Ann. Ch. **140**, 297.
8) Ann. Ch. **148**, 351.

Filter bleibende Rückstand enthält ein *Cyanid* (C) während die alkoholische Lösung nach dem Eindampfen und Verseifen durch Salzsäure 2 Säuren liefert, deren eine (A) sofort herauskrystallisirt, während die andere (B) in der Mutterlauge bleibt und derselben durch Schütteln mit Aether entzogen wird. — die *Säure B* ist als *Mesitonsäure* zu bezeichnen. Sie besitzt die Formel $C^7H^{12}O^3$ = $\frac{CH^3}{CH^3}>C<\frac{COOH}{CH^2 \cdot CO \cdot CH^3}$ (?) und krystallisirt aus Wasser in kleinen Prismen, aus Aether in grossen Platten vom Schmp. 90°; Sdp. 230 bis 240°. — Die *Säure A* wurde bereits von Simpson[1]) dargestellt und beschrieben. Sie krystallisirt aus Wasser in grossen, breiten, flachen Prismen von der Formel $C^8H^{13}NO^3 + H^2O$, schmilzt wasserfrei bei 174° und ist sehr beständig. Ihr *Aethyläther* bildet farblose, bei 90° schmelzende Prismen; ihre Salze sind sämmtlich in Wasser leicht löslich. Bei der Destillation mit Kalk scheint die Säure *Pyrrol* zu liefern; beim Erhitzen mit HCl auf 130—140° spaltet sie $ClNH^4$ und CO^2 ab. Mit $KMnO^4$ in stark saurer Lösung oxydirt, gibt die Säure 2 Producte: das eine ist ein indifferenter Körper, $C^6H^9NO^2$, welcher in weissen, glänzenden, sublimirbaren Blättchen vom Schmp. 105—107° krystallisirt; das andere Product ist eine bei 84—87° schmelzende Säure, $C^7H^9NO^4$, welche äusserst leicht CO^2 abspaltet und in den ersteren Körper $C^6H^9NO^2$ übergeht. — Bezüglich der von dem Verf. für die Verbindung $C^8H^{13}NO^3 + H^2O$ und ihre Oxydationsproducte aufgestellten, vorläufigen Constitutionsformeln sei auf die Abhandlung verwiesen. — Das oben erwähnte *Cyanid* (C) krystallisirt aus Alkohol in kleinen, weissen, oberhalb 320° schmelzenden Blättchen von der Zusammensetzung $C^{11}H^{18}N^2O^2$. Kalilauge scheint ohne Einwirkung auf dieses Cyanid zu sein; conc. H^2SO^4 und HCl lösen es leicht auf; mit letzterer Säure liefert das Cyanid eine in grossen, prachtvollen Prismen krystallisirende, leicht verwitternde Verbindung. Erst durch längeres Erhitzen mit rauchender Salzsäure wird das Cyanid verseift, und es entsteht *Phoronsäure*, $C^9H^{16}O(CO^2H)^2$. Diese Säure ist zweibasisch und schmilzt unter Aufschäumen bei 184°. Saures *Kaliumsalz:* $C^{11}H^{17}KO^5 + 1^1/_2H^2O$, Nadeln. Neutrales *Kalksalz:* $C^{11}H^{16}CaO^5 + 3H^2O$, kleine, dicke, glänzende Prismen. *Silbersalz:* $C^{11}H^{16}Ag^2O^5 + H^2O$, weisser, krystalliner Niederschlag. *Aethyläther:* $C^{11}H^{16}(C^2H^5)^2O^5$, lange, glänzende Prismen, Schmp. 125°; derselbe liefert mit NH^3 das *Amid,* glänzende Prismen, über 300° schmelzend. Auf 190°

1) Ann. Ch. **148**, 351.

erhitzt, geht die Phoronsäure in ihr *Anhydrid*, $C^{11}H^{16}O^{4}$, über; glänzende Blättchen, vom Schmp. 138°. Mit alkoholischem Ammoniak digerirt, verwandelt sich das Anhydrid in das *Imid*; lange, glänzende, bei 205° schmelzende Nadeln. Auch für die Phoronsäure und das Cyanid, aus welchem dieselbe entsteht, stellt Verf. Constitutionsformeln auf, welche in der Abhandlung nachzulesen sind.

Nach L. Claisen und A. Claparède's [1]) Untersuchungen tritt zwischen *Aldehyden* und *Ketonen* ebenso leicht Condensation ein, wie zwischen Aldehyden und Acetessig- resp. Malonsäureäther (vergl. diese). So entsteht durch Einwirkung von HCl-Gas auf Benzaldehyd und Aceton *Dibenzylidenaceton (Cinnamon)* [2]), $C^6H^5CH=CH_CO_CH=CH\cdot C^6H^5$; farblose quadratische Tafeln und Blättchen, welche sich in H^2SO^4 mit tief orange rother Farbe lösen und mit rauchender HCl übergossen sich dunkel zinnoberroth färben; die Färbung verschwindet auf Zusatz von Wasser wieder. — Die Darstellung eines Monobenzylidenacetons auf diese Weise gelang nicht. *Mesityloxyd* vermag sich nur mit 1 Mol. Benzaldehyd zu verbinden und liefert damit *Benzylidenmesityloxyd (Benzyliden-Isopropyliden-Aceton)* $(CH^3)^2C=CH_CO_CH=CHC^6H^5$; hellgelbes Oel von angenehm erdbeerartigem Geruch, Sdp. 178—179° bei 14 mm Druck. *Phoron* verbindet sich *nicht* mehr mit Benzaldehyd. Es geht aus diesen Versuchen hervor, *dass nur in solche Methylgruppen, welche direct mit einer CO-Gruppe verbunden sind, Benzyliden- oder überhaupt Aldehydreste einzutreten vermögen.* Verff. hoffen noch weitere Beweise für die Richtigkeit dieser Gesetzmässigkeit beibringen zu können. Auf Grund Ihrer Versuche stellen Sie für das *Phoron* die symmetrische Formel $(CH^3)^2C=CH_CO_CH=C(CH^3)^2$ *(Diisopropylidenaceton)* auf, weil ihm die Fähigkeit sich mit Benzaldehyd zu verbinden abgeht. Nach der Formel von Baeyer und Kekulé: $\frac{CH^3}{CH^3}\!>\!C=\frac{CH^3}{CH}\!>\!C=\frac{CH^3}{CH}\!>\!CO$, wäre der Eintritt noch einer Benzylidengruppe möglich.

Durch Einwirkung von gepulvertem Aetzkali auf ein Gemenge aus gleichen Gewichtstheilen Aceton und Chloroform erhielt C. Willgerodt [3]) *Acetonchloroform*, $CO(CH^3)^2\cdot CHCl^3$. Für die Reindarstellung dieses Körpers gibt Verf. sehr detaillirte Vorschriften; man erhält die Verbindung schliesslich in farblosen Krystallen vom Sdp. 167° (uncorr.) und Schmp. 96—97°, welche sehr leicht (schon

1) Berl. Ber. 14, 349.
2) Vgl. Engler und Leist, Jahresb. f. r. Ch. 1873; 351; 352.
3) Berl. Ber. 14, 2451.

bei ca 30—40°) sublimiren. Die Constitution des Acetonchloroforms konnte Verf. noch nicht feststellen. — Analoge Additionsprodukte entstehen bei der Reaction zwischen festem Aetzkali und Aceton-Bromoform- resp. Aceton-Tetrachlorkohlenstoffgemischen, während die Einwirkung von festen Aetzkalien auf Acetonlösungen von Benzylchlorid, Jodmethyl, Jodäthyl und α-Dinitrochlorbenzol in anderem Sinne zu verlaufen scheint. Die Untersuchungen hierüber sind noch nicht abgeschlossen.

Mit Hülfe der neuen, von Kutscheroff (s. dass.) entdeckten Hydrations-Methode für Verbindungen der Acetylenreihe gelang es L. Henry[1]) aus einigen *Propargyl*verbindungen die entsprechenden *Acetolderivate*[2]) darzustellen. Propargyläther, $CH{\equiv}C\text{-}COC^2H^5$, liefert bei der Behandlung mit H^2O und $HgBr^2$ unter bedeutender Wärmeentwicklung *Acetoläthyläther*, $CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2(OC^2H^5)$; farblose, characteristisch riechende Flüssigkeit, löslich in H^2O; Sdp. 128°; spez. Gew. 0,92 bei 18°. Analog erhält man *Acetolacetat*[3]) (Essigsäureäther des Brenztraubenalkohols) $CH^3\cdot CO\cdot CH^2(OC^2H^3O)$, aus Essigsäurepropargyläther, während Propargylalkohol selbst *Acetol*, $CH^3\cdot CO\cdot CH^2OH$, liefert. Alle diese Verbindungen besitzen schon bei gewöhnlicher Temperatur ein ausgezeichnetes Reductionsvermögen für Kupfer-, Silber-, Quecksilbersalze u. s. w. Fortsetzung der Versuche wird in Aussicht gestellt.

Ueber einige Chlorderivate des *Diisopropylketons* von G. A. Barbaglia und P. Gucci[4]). (Bereits berichtet[5]).)

Auf Veranlassung von R. S. Dale und C. Schorlemmer untersuchte A. Spiegel[6]) das durch Destillation der Suberinsäure mit Kalk erhaltene *Suberon*[7]). Dieser Körper verbindet sich leicht mit nascirender Blausäure zu dem *Cyanhydrin*, $C^7H^{12}(OH)CN$, einer farblosen Flüssigkeit, welche durch conc. Salzsäure unter Wärmeentwicklung zersetzt wird. Hierbei entsteht neben 2 neutralen Körpern (Nadeln vom Schmp. 179° und perlmutterglänzenden Tafeln vom Schmp. 130°) vorwiegend *Suberylglycolsäure (Hydroxysuberancarbonsäure)* $C^7H^{12}OHCOOH + {}^1/_2 H^2O$; lange, platte Nadeln, welche bei 50° schmelzen. Die wasserfreie Säure zeigt den Schmp. 79—80° und ist bei weiterem Erhitzen flüchtig; mit conc. HCl auf

1) Compt. rend. 98, 421.

2) Ref. zog die von A. Emmerling und R. Wagner (Jahresber. f. r. Ch. 1880, 170) vorgeschlagene Bezeichnung »Acetol« für $CH^3\cdot CO\cdot CH^2OH$ dem ungefügeren »Brenztraubenalkohol« vor.

3) Berl. Ber. 5, 965.

4) Gazz. ch. it. 11, 92.

5) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 171.

6) Ch. Soc. J. 1881, 539.

7) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 212.

120 bis 130° erhitzt, wird sie in *Chlorsuberancarbonsäure*, $C^7H^{12}Cl \cdot COOH$, verwandelt, welche bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge *Suberencarbonsäure*, $C^7H^{11}COOH$, liefert. Diese Säure ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform etc. leicht löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig; sie bildet perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 53—54° und geht durch Reduction mit Na-Amalgam in *Suberancarbonsäure*, $C^7H^{13}COOH$, über. Letztere Säure, mit HNO^3 oxydirt, gibt eine in Wasser leicht lösliche, in compacten Krystallen anschiessende neue Säure von der Formel $C^8H^{12}O^4$ oder $C^8H^{14}O^4$ und dem Schmp. 100°; die Untersuchung derselben ist noch nicht abgeschlossen.

EINBASISCHE UNGESÄTTIGTE SÄUREN.

Nach Haushofer's krystall. Untersuchungen besitzen die aus α-β-Dibrompropionsäure und α-Dibrompropionsäure dargestellten *Bromacrylsäuren* und ihre Kalisalze einerlei Krystallform. Es ist somit wohl nicht zu bezweifeln dass aus beiden Dibrompropionsäuren *α-Bromacrylsäure* entsteht. E. Erlenmeyer [1]).

Durch eine erneute, genaue Untersuchung des Calcium-, Barium- und Kaliumsalzes sowohl der aus Mucobromsäure erhaltenen [2]) als auch der aus der Tribrompropionsäure Michael und Morton's [3]) dargestellten *Dibromacrylsäure* stellten H. B. Hill und C. W. Andrews [4]) fest, dass diese beiden Dibromacrylsäuren identisch sind. H. B. H. [5]) zeigte ferner, dass dieselben die Constitutionsformel $CBr^2{=}CH{-}COOH$, und analog die aus Mucochlorsäure dargestellte *Dichloracrylsäure* die Formel $CCl^2{=}CH{-}COOH$ besitze. Eine von W. H. Melville ausgeführte krystallographische Untersuchung von Krystallen der *Dichloracrylsäure aus Chloralid* [6]) und der *Dichloracrylsäure aus Mucochlorsäure* [7]) ergab, dass diese beiden Säuren zwar monoklin, aber völlig *verschieden* krystallisiren, so dass an der Nichtidentität beider Säuren nicht im geringsten zu zweifeln ist. Verff. hielten ferner die von Mauthner und Suida (pag. 145) angeführten Gründe für die Identität Ihrer Dibromacrylsäure mit der von M. und S. ebenfalls aus einer Tribrompropionsäure dargestellten Säure nicht für stichhaltig, worauf M. und S. [8]) entgegneten, dass diese Identität durchaus nicht zu

1) Berl. Ber. **14**, 1867.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 218.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 175.
4) Berl. Ber. **14**, 1676.
5) Berl. Ber. **14**, 1682.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 187.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 153.
8) Berl. Ber. **14**, 1894.

bezweifeln sei, und dass somit die von H. B. H. zu Gunsten Seiner für die fragliche Dibromacrylsäure aufgestellten Formel citirten Gründe zugleich eine wesentliche Stütze Ihrer eigenen, für die gebromten Propion- und Acrylsäuren aufgestellten, unlängst von Erlenmeyer (vergl. unten) kritisirten Formeln abgebe.

Dijodbromacrylsäure, $C^3J^2BrO^2H$, erhielten C. F. Mabery und Rachael Lloyd [1]) durch Kochen von Brompropiolsäure [2]) mit Jod in ätherischer Lösung. Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen, welche bei 160° schmelzen, sublimiren und in H^2O, CS^2, Alkohol und Aether leicht löslich sind. *Bariumsalz* + $4H^2O$: flache Prismen in sternförmigen Gruppen. *Kaliumsalz* + $2H^2O$: schiefe Prismen. *Calciumsalz*, wasserfreie Nadeln. *Silbersalz*, wasserfrei; voluminöser, aus schiefen Prismen bestehender Niederschlag. — Lässt man Brompropiolsäure mit stark rauchender Salzsäure 24 Stunden lang stehen, so scheidet sich *Chlorbromacrylsäure*, $C^3ClBrHO^2H$, krystallinisch aus. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in langen, flachen Prismen, welche bei 70° schmelzen und sublimiren. *Bariumsalz* + $2H^2O$: monokline flache Prismen. *Calciumsalz* + $4H^2O$, Nadeln. *Silbersalz*, wasserfreie, in H^2O fast unlösliche Nadeln. *Kaliumsalz:* wasserfreie, unregelmässige, spitze Prismen. Brom liefert mit der Säure eine bei 98° schmelzende *Chlortribrompropionsäure*, welche noch näher untersucht werden soll.

J. W. Brühl [3]) bestimmte die Molecularrefraction der *Methacryl-* und der *Crotonsäure*. Die sehr verschiedene Atomgruppirung der beiden isomeren Säuren ist von keinem Einfluss auf die Molecularrefraction (für erstere $P\left(\frac{A-1}{D}\right)$ = *35,07*, für letztere = *35,57* aus dem flüssigen Aethylester bestimmt). Das Refractionsincrement wurde zu *2,39* gefunden, also in genügender Uebereinstimmung mit dem Mittelwerth *2* für Verbindungen mit einer Kohlenstoffdoppelbindung.

Ad. Claus und G. Lischke [4]) erhielten durch Einwirkung von Cyankalium (2 Mol.) auf *Chlorisocrotonsäureäther* (1 Mol.) bei Siedhitze und Verseifen des Reactionsproductes mit Kali *Tricarballylsäure*, $C^6H^8O^6$; Schmp. 158—160°. Wirkt das Cyankalium nur bei gewöhnlicher Temperatur ein, so verläuft die Reaction sehr langsam (nach 2½ Monaten noch nicht vollendet), aber trotzdem

1) Amer. Ch. J. 3, 124.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 199.
3) Berl. Ber. 14, 2797.
4) Berl. Ber. 14, 1089.

entstehen neben Dicyanbuttersäure nur äusserst geringe Mengen der *Cyanisocrotonsäure*. Verseift man nämlich mit Kali, so erhält man ein Gemenge der Tricarballylsäure mit einer zweibasischen Säure, deren völlige Trennung allerdings noch nicht gelang. Da aber der Schmelzpunkt des Säuregemisches immer bei 160° bleibt, so glauben Verff., dass die zweibasische Säure wohl *Itaconsäure* sei (deren Schmelzpunkt bekanntlich bei 161° liegt). Wie aus diesen Versuchen zu schliessen ist, zeichnet sich die Chlorisocrotonsäure durch die Eigenschaft aus, ungemein leicht Blausäure zu addiren, wie die Bildung der Tricarballylsäure selbst bei äusserst gemässigter Einwirkung des Cyankaliums beweist. A. C. knüpft hieran einige Bemerkungen über die *Constitution der Chlorcrotonsäuren*. Die Formel der Chlorisocrotonsäure $CH^2{=}CCl{-}CH^2COOH$ hält Er für sicher bewiesen, dagegen vermuthet Er, dass die Chlorcrotonsäure (? $CH^3{-}CH{=}CCl{-}COOH$) aus Butylchloral und die neben Chlorisocrotonsäure bei der Einwirkung von PCl^5 auf Acetessigester gleichzeitig entstehende Chlorcrotonsäure (? $CH^3{-}CCl{=}CH \cdot COOH$) verschieden seien.

Ernst Schmidt und J. Berendes hatten früher [1]) ein Calciumdoppelsalz der *Methylcroton-* und *Isobutylameisensäure*, $[(C^5H^7O^2)^2Ca + (C^5H^9O^2)^2Ca] + 9H^2O$, beschrieben, welches Conrad und Bischoff [2]) für das Ca-Salz der Methyläthylessigsäure halten zu müssen glaubten. E. S. [3]) stellte dieses Salz jetzt aus den Componenten synthetisch dar und fand es mit den früheren völlig identisch.

Zur Kenntniss der *Methylcroton-* und der *Angelicasäure* von Ernst Schmidt [4]). Bereits berichtet [5]). Zu bemerken ist nur noch, dass die aus beiden Säuren durch Reduction gewonnene *Valeriansäure* mit der *Methyläthylessigsäure* identisch ist. — Die Abhandlung enthält eine vergleichende Zusammenstellung der Säuren $C^5H^{10}O^2$ mit vollständigem Litteraturnachweis, worauf wir aufmerksam machen.

R. Fittig [6]) hat Seine Untersuchungen über *ungesättigte Säuren* fortgesetzt und 7 Abhandlungen hierüber veröffentlicht. 1) Ueber *Brenzterebinsäure* von Carl Geisler [7]). Verf. beschreibt zunächst die Darstellung reiner Terebinsäure nach dem von J. Bredt [8])

1) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 172.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 189.
3) Ann. Ch. **208**, 268.
4) Ann. Ch. **208**, 249.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 191.
6) Ann. Ch. **208**, 37—121.
7) Ann. Ch. **208**, 37.
8) Vergl. Ann. Ch. **208**, 37 und 38, Anmerkung.

modificirten Mielck'schen Verfahren [1]). (Man erhält aus 1200 gr Terpentinöl ca 50 gr reiner Terebinsäure.) Um nun die reine Säure in Brenzterebinsäure überzuführen, ohne dass grosse Mengen des Isocaprolactons entstehen, wird dieselbe einer möglichst raschen Destillation unterworfen. Das Destillat wird mit Wasser übergossen, mit $Ba(OH)^2$ neutralisirt und durch Ausschütteln mit Aether von Lacton befreit. Die wässrige Lösung wird nun theilweise eingedampft, wobei sich *teraconsaures Barium* (vgl. unten) abscheidet. Aus der Mutterlauge hiervon wird die *Brenzterebinsäure* nach dem Ansäuren mit H^2SO^4 durch Destillation im Wasserdampfstrom gewonnen. Man führt sie in das schön krystallisirende Kalksalz über und scheidet sie daraus durch mässig concentrirte Salzsäure ab. Die reine Brenzterebinsäure ist ein farbloses, eigenthümlich riechendes Oel, welches bei —15° noch nicht erstarrt. Ausbeute: 14 % vom Gewicht der Terebinsäure. *Calciumsalz:* $(C^6H^9O^2)^2Ca + 3H^2O$, farblose, glänzende Prismen, welche erst bei 120° völlig wasserfrei werden. *Silbersalz:* weisser, in heissem Wasser löslicher Niederschlag. Beim Destilliren und noch vollständiger bei längerem Erhitzen bis zum Siedepunkt *geht die Brenzterebinsäure in das isomere Lacton,* $C^6H^{10}O^2$, *über* [2]). Durch Kochen mit Wasser dagegen wird die Säure nicht verändert; wohl aber bewirken sowohl gasförmige als wässrige HBr ebenfalls eine glatte Umwandlung in das Lacton $C^6H^{10}O^2$ (Sdp. 206—207°). Mit Brom vereinigt sich die Brenzterebinsäure sehr leicht zu *Dibromisocapronsäure,* welche aus CS^2 leicht in grossen, farblosen Krystallen vom Schmp. 99 bis 100° erhalten wird; durch Kochen mit Wasser, leichter mit Sodalösung (schon bei gewöhnlicher Temperatur nach ca zweitägigem Stehen) geht sie in *Terelacton,* $C^6H^8O^2$, über. Dieses neue Lacton ist eine farblose, bei niederer Temperatur erstarrende und bei 210° siedende Flüssigkeit; es ist in 4 Theilen Wasser löslich, wird aber aus dieser Lösung durch Potasche wieder abgeschieden und geht beim Kochen mit Barytwasser in das amorphe, sehr unbeständige Bariumsalz einer Oxysäure, $(C^6H^9O^3)^2Ba$, über. — *Teraconsäure,* $C^7H^{10}O^4$, aus dem Barytsalz (s. oben) durch HCl abgeschieden, schiesst aus heissem Wasser in grossen, triklinen Krystallen an, welche bei 161—163° unter Wasserverlust und Anhydridbildung schmelzen. Die Säure ist zweibasisch. Ihr Barium und Calciumsalz

1) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 167 und 1874, 191; 206.

2) Vergl. einen ähnlichen Fall bei Zimmtcarbonsäure Jahresber. f. r. Ch. 1877, 455.

sind, einmal abgeschieden, in kaltem und heissem Wasser sehr wenig löslich. Mit rauchender Bromwasserstoffsäure behandelt geht die *Teraconsäure* glatt in *Terebinsäure* über, mit Br^2 bildet sie ein gut krystallisirendes Additionsproduct. — Nach einer Anmerkung Fittig's [1]) zu dieser Abhandlung gelang es W. Roser unter Seiner Leitung ein Verfahren zur Darstellung der Teraconsäure aus Terebinsäure aufzufinden (Einwirkung von Na auf Terebinsäureäther und Ansäuren des öligen Productes mit HCl; das dadurch abgeschiedene Oel liefert beim Kochen mit starken Basen die Salze der Teraconsäure). Behandelt man *Terebinsäureäther* mit überschüssigem Natriumalkoholat, so erhält man reichliche Mengen von *bernsteinsaurem Natrium*. — 2) Ueber das *Lacton der Isocapronsäure* [2]) von Jul. Bredt [3]). Um eine gute Ausbeute an Lacton zu erzielen, ist es nöthig, die Terebinsäure langsam und wiederholt zu destilliren. Die Reindarstellung des Lactons ergibt sich aus dem Vorhergehenden von selbst; es siedet bei 207° (Hg ganz im Dampf) und ist in 2 Vol. H^2O bei 0° vollkommen klar löslich. Diese Lösung wird beim Erwärmen auf 30—40° milchig und über 80° wieder vollkommen klar. Das durch Kochen mit Barytwasser entstehende *oxyisocapronsaure Barium* ist bereits beschrieben. *Oxyisocapronsaures Silber* krystallisirt aus heissem Wasser in breiten Nadeln. Die *freie Oxyisocapronsäure* ist ungemein unbeständig, selbst bei niederer Temperatur. Kohlensaure Alkalien und Erdalkalien vermögen das Isocaprolacton ebenfalls, aber nur langsam, beim Kochen in Salze der Oxyisocapronsäure überzuführen. Mit Na in absolutätherischer Lösung, behandelt liefert das Lacton die leichtzersetzliche, an der Luft zerfliessliche Verbindung $C^6H^9NaO^2$. Ueber die Darstellung des Lactons aus Isocapronsäure ist bereits berichtet [4]). Bezüglich einer die *Hydroxylirung durch directe Oxydation* [5]) betreffenden Note von Fittig vergl. die Abhandlung [6]). Mit HNO^3 oxydirt, liefert das Isocaprolacton im wesentlichen eine Säure $C^6H^8O^4$, welche die *Lactonsäure der Methyloxyglutarsäure* ist:

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} O\text{———————}| \\ CH^2\text{—}CH^2\cdot CO \end{matrix} + 3O = H^2O + \underbrace{\begin{matrix} COOH \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} O\text{———————}| \\ CH^2\text{—}CH^2\text{—}CO \end{matrix}}_{\text{Lactonsäure.}} .$$

Diese Säure ist vollkommen farblos, sie zerfliesst an der Luft und

---

1) Ann. Ch. **208**, 53 Anmerkung.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 197.
3) Ann. Ch. **208**, 55.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 179.
5) Jahresb. f. r. Ch. 1878, 193; 1879, 379.
6) Ann. Ch. **208**, 60 Anmerkung.

schmilzt bei 68—70°; mit $CaCO^3$ gekocht, gibt sie das Calciumsalz der *Methyloxyglutarsäure*, $C^6H^8O^5Ca + 7H^2O$, welches in büschelförmig gruppirten Nadeln krystallisirt. Das *Silbersalz*, $C^6H^8O^5Ag^2$, ist ein sehr voluminöser, schleimiger Niederschlag. Die Salze der einbasischen Lactonsäure selbst scheinen nur durch Neutralisation mit Carbonaten in der Kälte zu entstehen, so z. B. das Silbersalz; dieselben sind schwierig darzustellen. Jedenfalls wird die Lactonbildung bei der Lactonsäure sehr viel leichter gelöst als bei der Terebinsäure, wie die leichte Darstellung des methyloxyglutarsauren Calciums aus ersterer mit Hülfe von $CaCO^3$ erkennen lässt. Verf. schliesst mit einigen Bemerkungen über die *Constitution der Oxyglutarsäure*; Er glaubt, dass frühere Autoren [1]) überhaupt nicht die Säure selbst, sondern deren *Lacton* in Händen hatten. 3) Ueber das *Lacton* der *normalen Capronsäure* von Rud. Fittig und Edv. Hjelt [2]). Verff. wiederholten die Versuche Landsberg's [3]) und fanden, dass aus der von Letzterem dargestellten Bromcapronsäure durch Kochen mit Wasser ebenfalls ein Lacton entsteht. Das *normale Caprolacton*, $C^5H^{10}<\begin{smallmatrix}O\\ |\\ CO\end{smallmatrix}$, ist eine wasserhelle, schwach riechende Flüssigkeit; es ist bei —18° noch flüssig und siedet bei 220° ohne Zersetzung. Die wässrige Lösung des Lactons zeigt dieselbe Erscheinung beim Erwärmen wie die des Isocaprolactons. Beim Kochen des normalen Lactons mit $Ba(OH)^2$ erhält man *oxycapronsaures Barium*, eine farblose, amorphe, gummiartige Masse. Mit verdünnter HNO^3 (2 : 1) oxydirt, liefert das Lacton *Bernsteinsäure* (Schmp. 179—180°) neben Spuren von *Oxalsäure*. — Ueber *Terpenylsäure*, *Teracrylsäure* und das *Heptolacton* von Rud. Fittig und Otto Krafft [4]). Das Wesentlichste der Abhandlung ist bereits mitgetheilt (Hempel [5]), Krafft [6])). Die *Terpenylsäure*, $C^8H^{12}O^4 + H^2O$, krystallisirt in triklinen Prismen (Messung von Schimper). Ausser Terpentinöl liefern noch folgende *Terpene* bei der *Oxydation durch das Chromsäuregemisch* [7]) neben Essigsäure und Terephtalsäure ein Gemisch von *Terpenyl-* und *Terebinsäure*: Terben des *Citronenöls* (Sdp. 175°), des *Kümmelöls* (Sdp. 176°), des *Petersilienöls* (Sdp. 157,5—158°) und des *Spiköls* (Sdp. 158°). Das bei 161° siedende Terpen des *Sadebaumöls* liefert

---

1) Markownikoff, Jahresber. f. r. Ch. 1876, 180.
2) Ann. Ch. **208**, 67.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 196.
4) Ann. Ch. **208**, 71.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 341.
6) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 194; 201; 463.
7) Ann. Ch. **208**, 74 Anmerk. Fittig's.

keine Terpenylsäure. — Erwärmt man Terpenylsäure mit Lösungen von Aetzalkalien oder alkalischen Erden, so erhält man Salze der *Diaterpenylsäure* [1]); hieraus geht hervor, dass die Terpenylsäure eine *Lactonsäure* ist. — Durch schmelzendes Kalihydrat wird die *Teracrylsäure* [2]) zu Essigsäure oxydirt, rauchende Bromwasserstoffsäure verwandelt sie in das *Heptolacton,* $C^7H^{12}O^2$ (bezüglich des Verlaufes dieser Reaction vergl. die Abhandlung). Das Lacton ist eine farblose, bei 0° zu einer weissen Masse erstarrende Flüssigkeit. Das reine, krystallisirte Lacton schmilzt bei + 11° und siedet bei 220° (Hg ganz im Dampf) unzersetzt. Seine wässrige Lösung (1 : 12) zeigt beim Erwärmen dieselbe charakteristische Erscheinung wie die beiden andern Lactone. Beim Kochen mit den Hydroxyden der Alkalien und alkalischen Erden geht das Lacton leicht in die Salze der *Oxyheptylsäure* über. *Bariumsalz:* $(C^7H^{13}O^3)^2Ba$, wasserfrei, amorph. *Silbersalz:* $C^7H^{13}O^3Ag$, weisser, in heissem Wasser löslicher Niederschlag, in harten Prismen krystallisirend. Die freie *Oxyheptylsäure*, $C^7H^{15}O^3$, ist ihrer grossen Zersetzlichkeit halber nicht isolirbar. — Bromadditionsproducte der Teracrylsäure konnten nicht in reinem Zustande gewonnen werden. 5) Ueber die *Allylessigsäure* und das *Valerolacton* [3]) von Alfred Messerschmidt [4]). Verf. stellte die von F. Zeidler [5]) entdeckte Allylessigsäure nach der Methode von Conrad und Limpach [6]) dar, und führte dieselbe durch Digestiom mit rauchender HBr in die flüssige, bei —15° noch nicht erstarrende *Bromvaleriansäure*, $C^5H^9BrO^2$, über, welche bei der Reduction mit Na-Amalgam *normale Valeriansäure* liefert. *Valerolacton* erhält man durch ca zweistündiges Kochen der Bromvaleriansäure mit Wasser. Es ist eine farblose, bei 206—207° siedende, bei —18° noch nicht erstarrende Flüssigkeit, welche beim Kochen mit Kalk- oder Barytwasser die respectiven Salze der *Oxyvaleriansäure* liefert. Die freie Säure lässt sich aus den Salzen ebensowenig gewinnen, als die im vorhergehenden beschriebenen Oxysäuren. HNO^3 oxydirt das Valerolacton zu *Bernsteinsäure* (Schmp. 180°), wodurch es sehr wahrscheinlich gemacht ist, das Lacton die *Constitutionsformel:* $CH^3\text{–}C\!\left\langle\begin{matrix} O\text{———} \\ CH^2\text{–}CH^2\text{–}CO \end{matrix}\right.$ und die Bromvaleriansäure die Formel: $CH^3\text{–}CHBr\text{–}CH^2\text{–}CH^2\text{–}COOH$ = γ-*Monobromvaleriansäure* be-

1) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 201.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 194.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 158.
4) Ann. Ch. **208**, 92.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 167.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 209.

sitzt. — Allylessigsäure verbindet sich mit Br^2 zu *Dibromvaleriansäure*, $CH^2Br_CHBr_CH^2_CH^2_COOH$, einer in dünnen, farblosen Blättchen (Schmp. 57—58°) krystallisirenden Substanz, welche durch Behandlung mit Na-Amalgam in Allylessigsäure zurückverwandelt wird und beim Kochen (ca 2 Stunden lang) mit H^2O in *Bromvalerolacton*, $C^5H^7Br{<}\overset{O}{\underset{CO}{|}}$, übergeht. Dieses Lacton wird durch Kochen mit Barytwasser zersetzt und gibt γ-δ-*Dioxyvaleriansaures Barium*. *Darstellung* und *Constitution* des *Valerolactons* von Ludwig Wolff [1]). Verf. stellte das Valerolacton durch Reduction der *Lävulinsäure*, $CH^3_CO_CH^2_CH^2_COOH$, (Conrad [2])) mit Na-Amalgam dar. Eine gutgekühlte, 2-procentige Lösung der Lävulinsäure wurde mit überschüssigem Amalgam versetzt, die Masse nach dem Aufhören der H-Entwicklung mit H^2SO angesäuert, einige Minuten am Rückflusskühler gekocht, mit Potasche alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Die Ausbeute kommt fast der theoretischen gleich. Da die Constitution der Lävulinsäure sicher festgestellt ist, so ist durch diese Darstellungsweise des Valerolactons auch dessen bereits oben angegebene Constitutionsformel als zweifellos richtig bewiesen. — Reducirt man eine stets schwefelsauer gehaltene Lävulinsäurelösung mit Na-Amalgam, so geht die Reduction weiter und man erhält nur *normale Valeriansäure*. Da die Lävulinsäure so leicht darstellbar ist, dürfte dieses wohl die einfachste und bequemste Methode zur Darstellung reiner Valeriansäure sein. 7) Ueber die *Constitution der Lactone und ihre Bildung aus den Additionsproducten der ungesättigten Säuren* von R. Fittig [3]). Diese nur theoretische Betrachtungen enthaltende Abhandlung eignet sich nicht wohl zum Auszug; wir müssen uns deshalb auf den Hinweis auf dieselbe beschränken. Verf. zieht aus den bis jetzt gewonnenen Resultaten den Schluss, »*dass diejenigen gebromten Säuren, bei welchen das Bromatom mit dem dritten C-Atom, von der COOH-Gruppe an gerechnet, verbunden ist (also in der sog. γ-Stellung steht) beim Neutralisiren mit kohlensauren Alkalien und beim Kochen mit Wasser glatt in Lactone und Brommetall resp. Bromwasserstoff zerfallen*«, während, wie früher nachgewiesen, solche gebromte Säuren, welche das Bromatom in der β-Stellung, also am zweiten C-Atom von der COOH-Gruppe an gerechnet, ent-

1) Ann. Ch. **208**, 104.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 213.
3) Ann. Ch. **208**, 111.

halten, unter diesen Umständen in ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Kohlensäure und Brommetall zerfallen.

Destillirt man von einer wässrigen Lösung von ca 2 gr *Butyrolacton* mit 15 gr Phosphorjodid ungefähr 1/3 ab, so enthält der Rückstand *γ-Jodbuttersäure*, welche durch Reduction mit Na-Amalgam in *normale Buttersäure* übergeführt wird. A. Saytzeff [1]).

MEHRATOMIGE SÄUREN.

N. Menschutkin [2]) bestimmte das *Aetherificirungsvermögen* der *mehrbasischen Säuren* $C^nH^{2n}(COOH)^2$ nach Seiner bereits bekannten Methode, und zwar zunächst der *primären Bernsteinsäure* der *normalen* und der *primär-secundären Pyroweinsäure*. Bezüglich der Schlüsse, welche Verf. aus den Versuchsergebnissen zieht, und welche durch die Untersuchung einer dreibasischen Säure, der *Terephtalsäure* noch wesentlich bekräftigt werden, müssen wir auf die Abhandlung verweisen; erwähnt sei nur noch, dass Verf. auch die zweibasischen, ungesättigten Säuren (*Fumar-* und *Maleïnsäure, Citracon-, Mesacon-* und *Itaconsäure*) hinsichtlich ihrer Aetherification untersuchte. Er schliesst aus den gewonnenen Resultaten, dass für die beiden ersteren Säuren die von Fittig aufgestellten Formeln, $\begin{matrix} CH\cdot COOH \\ \| \\ CH\cdot COOH \end{matrix}$ und $\begin{matrix} CH^2COOH \\ | \\ =C\cdot COOH \end{matrix}$, die wahrscheinlichsten sind. Dagegen stimmen die Aetherificirungsdaten der Citraconsäure und ihrer Isomeren nicht mit den bei andern mehrbasischen Säuren gemachten Erfahrungen überein, wenn man Fittig's Formeln als richtig annimmt. Auch über die Constitution der *Camphersäure* und der *Hydrophtalsäure* gibt N. M., gestützt auf Seine Aetherificirungsversuche, einige Andeutungen.

Studien über die *Nomenclatur der näheren Derivate der Kohlensäure*, von A. Bernthsen [3]). Verf. sucht dem Mangel an einer consequent durchgeführten Bezeichnungsweise der neutralen und sauren *Aether* und *Amide* der verschiedenen *isomeren geschwefelten Kohlensäuren* abzuhelfen, indem Er unter möglichster Beibehaltung der seither gebräuchlichen Namen consequent durchführbare *Nomenclaturprinzipien* aufstellt. Aus dem reichen, sorgfältig zusammen-

---

1) Berl. Ber. **14**, 2826 nach Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch. 1881, (1) 555.

2) Berl. Ber. **14**, 2630.

3) Ann. Ch. **211**, 84; auch Chemiker Z. 1881 Nr. 42 und Verhandlungen des naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg [2] **3**, Heft 1.

gestellten Material, welches die Abhandlung darbietet, mögen hier nur die allgemeinen Regeln wiedergegeben werden: 1) Geschwefelte Kohlensäuren, welche die Gruppe =CO enthalten, sind stets als »*Carbonylsäuren*« zu bezeichnen. 2) Die geschwefelten Kohlensäuren mit der Gruppe =CS führen den Namen »*Thiocarbonsäuren*«. 3) Tritt die Gruppe -SH ein- oder zweimal an Stelle von -OH, so wird das Derivat als »*Mono-* resp. *Dithiosäure*« (Vorschlag von K. Heumann) zu benennen sein. 4) Die Gruppen $CO\langle^{NH^2}$ und $CS\langle^{NH^2}$ werden durch »*Carbamin*« resp. »*Thiocarbamin*« bezeichnet. 5) Die den Carbaminsäuren und Thiocarbaminsäuren isomeren Verbindungen, welche die Gruppe =C=NH enthalten, heissen stets »*Imidocarbonsäuren*«. Durch folgerichtige Combination dieser Prinzipien gelangt man zu einer allerdings manchmal etwas umständlicheren, dafür aber auch vollkommen eindeutigen Benennung sämmtlicher näheren Derivate der Kohlensäure. Bezüglich einiger weiterer Ergänzungen obiger Hauptgrundsätze ist in der Abhandlung nachzulesen und besonders auch die daselbst gegebene tabellarische Zusammenstellung der neuen Namen der Kohlensäurederivate zu vergleichen.

Ueber *halogenirte und hydroxylirte organische Säuren* von E. Erlenmeyer [1]). Verf. stellt in dieser Abhandlung die *Gesetzmässigkeiten*, welche bei der Bildung resp. Zersetzung dieser Säuren stattfinden, zusammen und knüpft hieran einige die Abhandlungen von A. Michael und M. Norton (»über α- und β-Monobromcrotonsäure«; vergl. pag. 164) und von Mauthner und Suida (»über gebromte Propion- und Acrylsäuren«; vergl. pag. 145 und 164) betreffende, kritische Bemerkungen.

M. Senff [2]) beschreibt die Aethyläthern einer Reihe von *substituirten Glycolsäuren*, welche Er durch Einwirkung der trocknen Natronsalze organischer Säuren auf Monochloressigsäureäthyläther erhielt. Es würde zu weit führen, alle die einzelnen und zum Theil schon bekannten Verbindungen anzuführen; bemerkt sei nur noch, dass die Darstellung der freien substituirten Glycolsäuren aus den Aethern dem Verf. ebensowenig gelang, wie früheren Autoren.

C. Liebermann und A. Lange [3]) zeigten, dass in der That, wie Claësson [4]) angibt, durch Fällen eines *thioglycolsauren Alkalis* mit Bleisalzen meist ein Niederschlag von *bleithioglycolsaurem* Blei

1) Berl. Ber. 14, 1818.
2) Ann. Ch. 208, 270.
3) Berl. Ber. 14, 1265.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 195; 196.

entsteht. Unter besonderen Umständen entstehen auch bleiärmere Niederschläge. Die Existenz des reinen Bleisalzes $(C^2H^3SO^2)^2Pb$ der Thioglycolsäure ist noch nicht als bewiesen zu betrachten.

Dithioglycolsäure, $\begin{array}{l}SCH^2COOH\\ |\\ SCH^2COOH\end{array}$, entsteht nach Peter Claësson [1]) durch mässige Oxydation der Thioglycolsäure z. B. durch Jod, durch Cu-Salze oder durch Luft. Sie schmilzt bei 100° und wird durch Reductionsmittel zu Thioglycolsäure umgewandelt, durch $KMnO^4$ aber zu Sulfoessigsäure oxydirt. Saures *Kaliumsalz* + H^2O: Nadeln, sehr leicht löslich. Neutrales *Bariumsalz* + $4H^2O$. *Aethyläther:* dickes Oel, Sdp. 280° (unter Zersetzung). Das *Amid*, aus dem Aether durch Einwirkung von alkoholischem NH^3 erhalten, schmilzt bei 155°.

β-Jodmilchsäure erhielt Melikoff [2]), analog der β-Chlor- und β-Brommilchsäure [3]), durch Anlagerung von HJ an *Glycidsäure*. β-Jodmilchsäure schmilzt bei 100—101°; die Schmelzpunkte der drei β-Halogenmilchsäuren zeigen also die constante Differenz von 11°. Durch alkoholisches Kali wird die jodirte Säure wieder in Glycidsäure umgewandelt. Verf. beschreibt ferner noch einige Salze der β-Jodmilchsäure und der Glycidsäure.

Durch Einwirkung von Aethylenhydratchlorür, $Cl_CH^2_CH^2_OH$ auf Natracetessigester entsteht nach W. Sonne [4]) in glatter Reaction der nicht destillirbare *Aethylenhydratacetessigester (α-Acetyl-γ-oxybuttersäureester)*, $CH^2(OH)CH^2CH(C^2H^3O)COOH$. Dieser Ester ist in Wasser ziemlich löslich und wird beim Kochen mit verdünnter H^2SO^4, Barytwasser oder Kalilauge, ja selbst schon durch H^2O bei längerem Kochen, gespalten. Die verdünnten Reagentien spalten grösstentheils in CO^2 und *Hydroxypropylmethylketon*, $CH^2(OH)_CH^2_CH^2_CO_CH^3$, welche Verbindung indessen nicht rein erhalten werden konnte, da dieselbe sich leicht beim Destilliren zersetzt und sich auch unter Wasserabgabe zu complicirt zusammengesetzten Körpern condensirt. — Heissgesättigte Barythydratlösung bewirkt Zersetzung des Esters zu Essigsäure und *γ-Oxybuttersäure*, $CH^2(OH)_CH^2_CH^2_COOH$. Diese Säure krystallisirt nicht und bildet unter H^2O-Abgabe leicht esterartige Anhydride. Ihre Salze sind amorph, Ag- und Cu-Salz in H^2O unlöslich. Bei der Oxydation mit $K^2Cr^2O^7 + H^2SO^4$ geht die γ-Oxybuttersäure in *Bernsteinsäure*

1) Berl. Ber. **14**, 409.
2) Berl. Ber. **14**, 937.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 184.
4) Inaug.-Dissert. Würzburg 1881.

über; rauchende Jodwasserstoffsäure bewirkt die Bildung einer krystallinischen jodirten Säure von vorläufig unbekannter Constitution.

G. Elisafoff [1]) untersuchte die aus Gährungscapronsäure darstellbare *Leucinsäure*. Dieselbe erwies sich als verschieden von der gewöhnlichen Leucinsäure und auch allen übrigen Isomeren. Sie krystallisirt in weissen, seidenartigen, radialgruppirten Nadeln und schmilzt bei 60—62°. Dargestellt wurden das Na-, K-, NH^4-, Ba-, Mg-, Cu-, Zn- und Ag-Salz, von denen die beiden ersten amorph, die übrigen aber krystallinisch sind. Der *Aethyläther*, $C^5H^{10}(OH)COOC^2H^5$, wird durch wässriges NH^3 in das bei 140 bis 142° schmelzende, in schiefen Prismen krystallisirende *Amid* übergeführt.

Zur Darstellung von *Dipropyloxalsäure* erwärmt man ein Gemisch von Propyljodid und Oxalsäureäther mit granulirtem Zink, bis das Reactionsproduct nach dem Erkalten zu einer wachsähnlichen Masse erstarrt. Hierauf setzt man der Masse sehr verdünnte Salzsäure zu und destillirt den *Dipropyloxalsäureäther*, eine farblose, bei 208—210° siedende Flüssigkeit, mit Wasserdämpfen ab. Man verseift denselben durch alkoholische Kalilauge und scheidet aus dem entstandenen Kaliumsalz die freie *Dipropyloxalsäure*, $(C^3H^7)^2{=}C(OH)\text{-}COOH$, ab; sie bildet feine Nadeln oder lange, prismatische Krystalle vom Schmp. 80—81° und sublimirt bei ca 50°. (A. Rafalski [2])).

Ueber die Zersetzung der *Oxalsäure* durch Königswasser. Antonio Longi [3]). Nichts wesentlich Neues.

In den kalkigen Inkrustationen der Verdampfapparate von Rübenzuckersäften fand E. O. v. Lippmann [4]) *Malonsäure*, deren Identität mit der seither *nur künstlich* dargestellten Säure durch sorgfältigen Vergleich der physikalischen und chemischen Eigenschaften und besonders durch Darstellung des charakteristischen Barytsalzes festgestellt wurde. Mit der Untersuchung mehrerer anderer sich ebenfalls in solchen Inkrustationen findenden organischen Säuren ist Verf. noch beschäftigt.

Einwirkung von Brom auf *Malonsäure*. E. Bourgoin [5]). Bereits berichtet [6]).

Unter dem Titel »*Synthesen mittelst Malonsäureester*« veröffentlichen M. Conrad, C. A. Bischoff und M. Guthzeit [7])

---

1) C.Bl. **12**, 23; Z. rusk. chim. obsc. **12**, 367.
2) Berl. Ber. **14**, 2068.
3) Gazz. ch. it. **11**, 506.
4) Berl. Ber. **14**, 1183.
5) Ann. chim. phys. [5] **22**, 198.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 188.
7) Ann. Ch. **209**, 211.

weitere 4 Abhandlungen und zwar: 1) Ueber *Nitrosomalonsäureester* und dessen Derivate von M. C. und C. A. B.[1]. — 2) Ueber *Monochlormalonsäureester* und *Tartronsäure* von M. C. und C. A. B. Hierüber ist das Wesentlichste bereits mittgetheilt[2]. *Tartronsäure* sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen auf 110—112° und schmilzt bei 185—187° unter Zersetzung. Beschrieben werden Pb-, Na-, K- und Ag-Salz. Alkoholisches NH^3 führt den Chlormalonsäureester schon bei gewöhnlicher Temperatur in *Chlormalonylamid*, $CHCl(CONH^2)^2$, über; harte, tafelförmige Krystalle, welche bei 170° schmelzen und bei 175° sich zersetzen. Mit überschüssigem Anilin 10 Stunden lang gekocht, liefert der Chlormalonsäureester *Anylidomalonylanilid*, $(C^6H^5NH)\text{-}HC{=}(CONHC^6H^5)^2$, eine in Prismen krystallisirende, bei 162° schmelzende Verbindung. — 3) Ueber *Aethyl-* und *Isobutylchlormalonsäureester*, *Aethyl-* und *Isobutyltartronsäure*, *Aethyl-* und *Isobutylhydroxyessigsäure*[3] von M. G. — 4) Ueber *Benzylchlormalonsäureester*, *Benzyltartronsäure* und *Phenylmilchsäure* von M. C. Bereits berichtet[4].

M. Conrad[5] berichtet über *alkylsubstituirte, gechlorte Malonsäureester*. Bei der Verseifung des Isobutylchlormalonsäureesters entsteht *Isobutyltartronsäure*. Diese Säure ist in freiem Zustand nicht leicht rein zu erhalten; beim Erhitzen auf 180° spaltet sie CO^2 ab und liefert das *Lactid* der *Isobutylhydroxyessigsäure*, aus welchem man durch Kochen mit H^2O und $ZnCO^3$ seidenglänzende Schüppchen des *isobutylhydroxyessigsauren Zinks* erhält. — *Aethylchlormalonsäureester* (durch Chloriren von Aethylmalonsäureester erhalten; farbloses bei 228° siedendes Oel) geht beim Verseifen mit Barytwasser in das Bariumsalz der *Aethyltartronsäure*, $\begin{matrix}OH\\C^2H^5\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$, über; letztere besitzt den Schmp. 98° und zerfällt beim Erhitzen in CO^2 und *α-Oxybuttersäure*, welche auch direct aus Aethylchlormalonsäure durch Kochen mit wässriger Salzsäure erhalten wird. — *Formyltricarbonsäureester*[6] lässt sich leicht chloriren und gibt $CCl(COOC^2H^5)^3$; Sdp. 210° bei 140 mm Druck. *Acetylen-*[7] und *Dicarbontetracarbonsäureester*[8] lassen sich nicht chloriren resp. scheint letzterer auch kein Bromadditionsproduct zu bilden. Verf. knüpft hieran einige Bemerkungen über das Ver-

1) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 190.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 190, vergl. auch diesen Bericht.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 190 und namentlich diesen Bericht.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 376.
5) Berl. Ber. 14, 617.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 210.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 185.
8) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 377.

halten der alkylsubstituirten Chlormalonsäureester und die hierbei stattfindenden Gesetzmässigkeiten.

R. Kayser[1]) untersuchte viele Weinsorten auf ihren Gehalt an *Weinsäure, Essigsäure, Aepfelsäure* und *Bernsteinsäure*. Besonders zu bemerken ist, dass die Aepfelsäure ein normaler Bestandtheil der Weine ist (durchschnittlich 3—4 gr pro Liter) und in allen Fällen der Hauptträger des sauren Geschmacks zu sein scheint. Die übliche Berechnung der Acidität des Weines auf Weinsäure besitzt demnach kaum eine Berechtigung.

Ueber die Producte der trocknen Destillation des *Calciumsuccinats* berichtet A. Funaro[2]): Nachgewiesen wurden *Aceton*, ein *Heptyliden*, C^7H^{12} (Fraction 115—125°) *Phenole*, darunter *Kresol* (Fraction 180—200°) und *Ketone* der aromatischen Reihe (Fraction 205—280°; zwischen 215 und 225° *Phenylisobutylketon?*). *Succinon*, welches nach D'Arcet[3]) das Hauptproduct sein sollte, war nicht zu entdecken.

U. Gayon[4]) suchte die Frage, ob *Bernsteinsäure*, welche sich nach Pasteur in allen fermentirten Flüssigkeiten findet, allein eine Inversion des Rohrzuckers bewirken könne, zu entscheiden. 3 Reihen directer Versuche, welche mit 0,5 resp. 0,05 gr Bernsteinsäure auf 2 gr Rohrzucker und 125 cc Hefenwasser angestellt wurden, ergaben das Resultat, dass die Bernsteinsäure *keine* Inversionskraft für Rohrzucker besitzt. Die Gährung wurde durch Mucor circinelloïdes bewirkt, welcher Schimmelpilz die Eigenschaft besitzt, in Rohrzuckerlösungen zu vegetiren ohne Inversion des Zuckers herbeizuführen, in Glycoselösungen dagegen Alkoholgährung hervorzurufen. Auch der Umstand, dass der Pilz in einem Gemisch von Rohrzucker und Glycose Gährung der letzteren verursacht ohne ersteren anzugreifen, zeigt, dass die Bernsteinsäure selbst in statu nascendi keine Fähigkeit, Inversion zu bewirken, besitzt.

Durch Erhitzen von *Bernsteinsäureäthyläther* (1 Mol.) mit Brom (2 Mol.) auf 130—140° werden C^2H^5Br, *Mono-* und *Dibrombernsteinsäure* neben geringen Mengen von Bernsteinsäure gebildet. (Ausbeute: aus 174 gr Bernsteinsäure wurden 85 gr Mono- und 80 gr Dibromverbindung erhalten.) G. Schacherl[5]).

F. Urech[6]) bespricht die Reactionserscheinungen und zeitlichen Verhältnisse bei der *Bromirung* von *Bernsteinsäureäthyläther*. Die Abhandlung eignet sich nicht zum Auszug.

1) Berl. Ber. 14, 2308.
2) Gazz. ch. it. 11, 274.
3) Ann. chim. phys. 58, 297.
4) Bull. soc. chim. 35, 501.
5) Berl. Ber. 14, 637.
6) Berl. Ber. 14, 340.

Wirkt alkoholisches NH^3 auf *Dibrombernsteinsäureester* bei gewöhnlicher Temperatur ein, so entsteht unter allen Umständen *nur Diamidobernsteinsäureester*, $\begin{array}{l} CHNH^2COOC^2H^5 \\ | \\ CHNH^2COOC^2H^5 \end{array}$; farblose Nadeln oder rhombische Säulen vom Schmp. 122° (uncorr.). Um die Oxäthylgruppen des Esters durch NH^2 zu ersetzen, ist Erhitzen auf 105—120° nöthig, und zwar kann man bei der Darstellung des Säurediamids entweder vom Dibrom- oder besser vom Diamidobernsteinsäureester ausgehen. — *Diamidobernsteinsäurediamid,* $\begin{array}{l} CHNH^2CONH^2 \\ | \\ CHNH^2CONH^2 \end{array}$, krystallisirt in feinen, farblosen, bei 160° schmelzenden Nadeln. Durch vorsichtiges Verseifen erhält man aus beiden Verbindungen *Diamidobernsteinsäure*, weisse, nadel- oder säulenförmige Krystalle, welche bei 151° (uncorr.) schmelzen. Ihr Cusalz ist ein hellgrüner Niederschlag. Beim Kochen mit überschüssiger (selbst ziemlich verdünnter) Kalilauge tritt *sofort* NH^3-Entwicklung ein, wodurch diese Diamidobernsteinsäure sich wesentlich von der *Asparaginsäure* unterscheidet. Von den 9 theoretisch möglichen Abkömmlingen des Dibrombernsteinsäureesters können also durch Einwirkung von alkoholischem NH^3 auf diesen Ester *nur zwei* erhalten werden (vergl. dagegen Chlormaleïnsäureester pag. 181). Ad. Claus und J. Helpenstein [1]).

Durch Einwirkung von alkoholischem NH^3 auf Dibrombernsteinsäure erhielt Th. Lehrfeld [2]) *Diamidobernsteinsäure*, welche indessen von der Säure Claus und Helpenstein's verschieden ist. Die Verbindung ist in Alkalien und Säuren leicht löslich; die ammoniakalische Lösung scheidet beim Kochen oder Verdunsten stets wieder die *freie Säure* ab. Das *Cu-Salz* ist ein blauer Niederschlag. — Mit KNO^2 in conc. salpetersaurer Lösung oder mit N^2O^3 in wässriger Lösung behandelt, liefert die Amidosäure *Weinsäure*. — *Dibrombernsteinsäureäthyläther*, mit überschüssigem alkoholischem NH^3 auf 100° erhitzt, liefert ein Product, das in einigen seiner Eigenschaften mit dem von Claus und Helpenstein beschriebenen Diamidobernsteinsäureäthylester übereinstimmt, indessen den Analysen nach *Imidosuccinaminsäureäthylester*, $NH\langle\begin{array}{l} CHCONH^2 \\ CHCOOC^2H^5 \end{array}$, zu sein scheint. Mit HCl behandelt geht dieser Aether in *Aethylimidobernsteinsäure*, $NH\langle\begin{array}{l} CHCOOH \\ CHCOOC^2H^5 \end{array}$, über, während gleichzeitig

1) Berl. Ber. **14**, 624. 2) Berl. Ber. **14**, 1816.

NH^4Cl gebildet wird. Verf. beschreibt einige Salze dieser Säuren und bemerkt schliesslich, dass Imidosuccinaminsäureäthylester durch N^2O^3 nicht in den sauren Ester der Nitrosoimidobernsteinsäure, sondern fast nur in Oxalsäure übergeführt werde.

»Ueber das Reductionsproduct des Succinylchlorids *(Oxybutyrolacton)* und die *normale γ-Oxybuttersäure*« von A. Saytzeff[1]. Bereits berichtet[2].

L. T. Thorne[3] stellt durch Einwirkung von Na und CH^3J auf Malonsäureester *Dimethylmalonsäureester*, $(CH^3)^2C(COOC^2H^5)^2$, (Sdp. 194,5°) dar und führte denselben durch Verseifen in *Dimethylmalonsäure* über. Diese Säure krystallisirt in monoklinen Pyramiden, ist sublimirbar und schmilzt bei 186° (nicht bei 170° wie Markownikoff[4] angibt, ebenso krystallisirt das Zinksalz nur mit 1 und nicht mit 3 H^2O). Nach der Methode von Grimaux[5] mit Harnstoff und $POCl^3$ behandelt, liefert Dimethylmalonsäure *Dimethylbarbitursäure*, $(CH^3)^2{=}C(CONH)^2CO$, welche mit der von Conrad und Guthzeit aus der Silberverbindung der Barbitursäure dargestellten identisch ist. Es geht hieraus hervor, dass in der Barbitursäure zuerst die H-Atome der CH^2-Gruppe und dann erst die der NH-Gruppen durch Metalle ersetzt werden. Von der von Mulder[6] durch Einwirkung von PCl^5 auf Malonsäure und Dimethylharnstoff dargestellten Dimethylbarbitursäure ist die oben beschriebene durchaus verschieden.

Azelaïnsäure, von Fr. Gantter und C. Hell[7] aus Ricinusöl durch Oxydation mittelst HNO^3 dargestellt und näher untersucht, krystallisirt aus Wasser in grossen, dünnen, prächtig perlmutterglänzenden Blättern. Schmp. 106°. Die reine, geschmolzene Säure erstarrt grossblättrig krystallinisch, durch Korksäure verunreinigte aber bildet beim Erstarren undeutlich krystallinische, kugelige oder warzige Aggregate. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen, destillirt die Azelaïnsäure bei sehr hoher Temperatur fast unzersetzt. Unter den Oxydationsproducten (durch HNO^3) findet sich Bernsteinsäure. Verff. beschreiben eine grosse Reihe von neutralen und sauren Salzen der Azelaïnsäure und geben schliesslich noch eine vergleichende Zusammenstellung der Löslichkeitsverhältnisse der Azelaïn- und der Korksäure nebst ihren Salzen.

---

1) Berl. Ber. **14**, 2687 nach J. d. russ. phys. chem. Gesellsch. 1881 (1) 479.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 230; 1880, 191.
3) Ch. Soc. J. 1881, 543.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 175.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 278.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 280.
7) Berl. Ber. **14**, 560.

Aus den Versuchen von F. Gantter und Carl Hell [1]) ergibt sich, dass man die *Korksäure* von der *Azelaïnsäure* weder durch Aetherbehandlung allein, noch durch fractionirte Fällung allein trennen kann. Am besten trennt man das rohe, bei der Oxydation der Fette erhaltene, in Wasser schwer lösliche Säuregemenge durch mehrmalige Behandlung mit Aether in eine vorwiegend Azelaïnsäure enthaltende Aetherlösung und einen fast nur aus Korksäure bestehenden Rückstand. Die Azelaïnsäure erhält man alsdann durch wiederholte Krystallisation ihres Magnesiumsalzes rein, während die Korksäure durch weitere Behandlung mit Aether zu reinigen ist.

H. Hübner [2]) bemerkt, dass die in letzterer Zeit wiederholt sich findende Annahme, Er halte die Formel

$$\begin{array}{l} -CH-COOH \\ | \\ -CH-COOH \end{array}$$

für die Maleïnsäure aufrecht, unrichtig sei.

Aimé Pictet [3]) suchte auf indirectem Wege das Ziel, *Fumarsäure* in *Maleïnsäure* zu verwandeln, zu erreichen, indem Er die Fumarsäure, welche bei der Destillation der gewöhnlichen Aepfelsäure in der Retorte zurückbleibt, nach Jungfleisch's Methode [4]) durch Erhitzen mit H^2O in *inactive Aepfelsäure* überführte und letztere auf's Neue destillirte u. s. f. Die Eigenschaften der inactiven Aepfelsäure aus Fumarsäure beweisen ihre Identität mit der Säure Pasteur's [5]) aus inactiver Asparaginsäure und der Säure Kekulé's [6]) aus Monobrombernsteinsäure; von der von Loidl [7]) dargestellten inactiven Aepfelsäure ist die von A. P. erhaltene dagegen verschieden. Es ist möglich, dass, analog der Traubensäure und inactiven Weinsäure, 2 inactive Aepfelsäuren existiren; doch blieben A. P.'s Versuche bei Seiner Säure eine Spaltung in eine links- und eine rechtsdrehende Aepfelsäure zu bewirken, erfolglos.

T. Purdie [8]) untersuchte die Einwirkung von *Natriumalkoholaten* auf *Fumarsäureäther*. Bei dieser Reaction entstehen, analog wie beim Erhitzen mit NaOH Aepfelsäure [9]), *Alkyläpfelsäuren*, resp. deren Aether. *Aethyläpfelsäure*, $(COOH)CH^2-CH(OC^2H^5)(COOH)$, ist ein in H^2O und Aether leicht löslicher Syrup, welcher nach einiger Zeit in rhombischen Formen krystallisirt. *Isobutyläpfelsäure*,

1) Berl. Ber. **14**, 1545.
2) Berl. Ber. **14**, 210.
3) Berl. Ber. **14**, 2648.
4) Berl. Ber. **12**, 370.
5) Ann. chim. phys. [3] **34**, 47.
6) Ann. Ch. **180**, 24.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 179.
8) Ch. Soc. J. 1881, 344.
9) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 179.

$(COOH)CH^2_CH(OC^4H^9)(COOH)$, aus Natriumisobutylat und dem bei 270° siedenden *Fumarsäureisobutyläther* dargestellt, erstarrt im Vacuum zu einer krystallinischen, hygroskopischen Masse. Die *Salze* dieser beiden Säuren sind nicht gut characterisirt. — Mit rauchender HJ-Säure behandelt, geben beide Säuren *Bernsteinsäure*. — Verf. glaubt, dass die Reaction zwischen Fumarsäureäthern und Alkoholaten ganz allgemein ist und stellt für den Verlauf derselben folgende Gleichungen auf (R = Alkoholradical): 1) $CO^2R_CH{=}CH_CO^2R + RONa = CO^2R_CH(OR)_CHNa_CO^2R$. 2) $CO^2R_CH(OR)_CHNa_CO^2R + R(OH) = CO^2RCH(OR)_CH^2CO^2R + NaOR$. Die intermediäre Na-Verbindung konnte weder bei Darstellung der Aethyl-, noch bei Darstellung der Isobutyläpfelsäure isolirt werden; Alkyljodide scheinen auf dieselbe nicht einzuwirken.

Die Einwirkung von concentrirtem alkoholischen Ammoniak auf *Chlormaleïnsäureäthylester* geht schon in der Kälte vor sich. Nach Ad. Claus und Fr. Voeller [1]) entstehen dabei successive folgende Producte. *Chlormaleaminsäureester*, $C^2HCl\langle^{CONH^2}_{CO^2C^2H^5}$, grosse Rhomboëder, Schmp. 102°; *Amidomaleïnsäureester*, $C^2H(NH^2){=}(CO^2C^2H^5)^2$, farblose, kurze dicke Prismen, Schmp. 100°; *Amidomaleaminsäureester*, $C^2H(NH^2)\langle^{CONH^2}_{CO^2C^2H^5}$, farblose, lange Prismen, Schmp. 62°; und schliesslich *Amidomaleïnsäurediamid*, $C^2HNH^2(CONH^2)^2$, rosettenförmig gruppirte Blättchen, Schmp. 122°. Aus den 3 letzten Verbindungen erhält man durch vorsichtiges Verseifen mit KOH oder NaOH, Ansäuren und Ausschütteln mit Aether *Amidomaleïnsäure* als eine zerfliessliche, bei 180—182° schmelzende Krystallmasse. Das *Silbersalz* dieser Säure ist explosiv.

Allylmalonsäure gibt mit Br^2 ein bei 120—121° schmelzendes Dibromid. Wird dieses mit Bariumhydrat behandelt, so liefert es *dioxyadipinsaures* (dioxypropylmalonsaures) Barium. Wie aus der Darstellungsweise hervorgeht, muss sich die eine Hydroxylgruppe dieser Säure in der γ-Stellung befinden und in der That gelingt es nach Edv. Hjelt [2]) durch Eindampfen einer wässrigen Lösung der in der Kälte beständigen, freien Dioxyadipinsäure Lactonbildung zu bewirken, das entstandene Product ist eine *einbasische Lactonsäure*.

Ueber die *Molecularrefraction* der *Citracon*- und *Mesaconsäureäther* von J. W. Brühl [3]). (Wir können auf diese,

1) Berl. Ber. 14, 150.
2) Berl. Ber. 14, 144.
3) Berl. Ber. 14, 2736.

zum Auszuge sich nicht eignende Abhandlung nur aufmerksam machen.)

Einer Abhandlung von W. H. Perkin[1]) »über *Citracon-* und *Mesaconsäureäther* und über *Maleïn-* und *Fumarsäure*« entnehmen wir folgendes Thatsächliche: *Citraconsäuremethyläther*, auf gewöhnliche Weise mit Hülfe von Salzsäure dargestellt, ist ein farbloses bei 212° siedendes Oel, (Hg ganz im Dampf) welches in 35 Th. H^2O von 15° löslich ist; spez. Gew. = 1,1168 bei 15° und 1,1050 bei 30° bez. auf H^2O von derselben Temperatur. Der auf diese Weise dargestellte Aether ist mit dem aus citraconsaurem Silber und CH^3J bereiteten völlig identisch, enthält also namentlich keinen Mesaconsäureäther. — *Mesaconsäuremethyläther* siedet bei 205° (Hg im Dampf) und ist in 122 Th. H^2O von 15° löslich. Spez. Gew. = 1,1254 bei 15° und 1,1138 bei 30° bezogen auf H^2O von derselben Temperatur. — *Citracon-* und *Mesaconsäureäthyläther* (vergl. auch Petri) sieden bei 231,75° resp. 229°. — Durch zahlreiche Versuche wird ferner gezeigt, dass *Fumarsäure* schon bei Temperaturen unter 100° *Maleïnsäure* resp. deren Anhydrid gibt, sowohl wenn ihr Chlorid mit ihrem Silbersalz zusammengebracht wird, als auch wenn man Fumarsäure mit *essigsäurehaltigem Acetylchlorid* in geschlossenen Röhren im Wasserbade erwärmt. Frisch bereitetes, essigsäurefreies Acetylchlorid ist, wie bereits Anschütz[2]) zeigte, ohne Einwirkung auf Fumarsäure. — W. H. P. verglich ferner die Eigenschaften der *Anilinsalze* der oben erwähnten vier Säuren und zieht aus den hierbei gemachten Beobachtungen den Schluss, dass die (OH)-Gruppen der Citracon- und der Maleïnsäure leichter durch andere Gruppen ersetzbar sind, als diejenigen der Mesacon- und in der Fumarsäure. Verf. hält es ferner für erwiesen, dass Maleïn- und Fumarsäure (und ebenso Citracon- und Mesaconsäure, α- und β-Cumarsäure) nur *ein* und *dasselbe* Anhydrid besitzen. — Wird *Aepfelsäure* mit einem Ueberschuss von Acetylchlorid behandelt, so bildet sich *Acetyläpfelsäureanhydrid:*

$$\begin{array}{l} CHOHCOOH \\ | \\ CH^2COOH \end{array} + 2C^2H^3OCl = C^2H^4O^2 + 2HCl + \begin{array}{l} CHO(C^2H^3O)CO \\ | \qquad\qquad\qquad\quad \rangle O, \\ CH^2CO \end{array}$$

welches beim Destilliren in Essigsäure und *Maleïnsäureanhydrid* zerfällt. Fumarsäure entsteht bei diesem Prozess nicht, wenn die Aepfelsäure genügend mit Acetylchlorid behandelt worden war. —

---

1) Berl. Ber. **14**, 2540; Ch. Soc. J. 1881, 554.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1877. 132.

Beim Destilliren mit PCl^5 gibt Maleïnsäureanhydrid *Fumarsäurechlorid,* jedoch vollzieht sich die Reaction nur sehr langsam.

R. Anschütz[1]) theilt, veranlasst durch die Publication W. H. Perkin's die Resultate Seiner Versuche über *Itacon-, Citracon-* und *Mesaconsäure* mit. Die Angaben Perkin's werden von R. A., wenigstens in experimenteller Hinsicht, bestätigt; nachzutragen sind einige Angaben über *Itaconsäureäther.* Der Aethyläther siedet bei 228—229° und besitzt ein spez. Gew. von 1,051 bei 15°; er polymerisirt sich langsam wie bereits Swarts[2]) zeigte und bildet dann eine glasartige, spröde, durchsichtige, stark lichtbrechende Masse, welche bei der Destillation sich völlig zersetzt. Der Methyläther siedet bei 210—212,5° und hat das spez. Gew. 1,1399 bei 14,7°. — Flüssiges, im Zustande der Ueberschmelzung befindliches und gut abgekühltes *Citraconsäureanhydrid* erstarrt, wenn es mit einem Krystall von Itaconsäureanhydrid zusammengebracht wird. Das reine, feste Citraconsäureanhydrid schmilzt bei + 7°.

Weitere Beiträge zur Kenntniss der *Citra-* und *Mesaconsäure* von Paul Krusemark[3]). Zur Darstellung von *Citra-* und *Mesadibrombrenzweinsäure* bringt man 4 Th. Säure, 5 Th. Brom und 4—5 Th. H^2O zusammen; bei der Citrasäure erfolgt die Vereinigung rasch von selbst, bei der Mesaconsäure ist Erwärmen auf 60—70° nöthig. Die Citradibrombrenzweinsäure schmilzt bei 150°, die Mesasäure, je nachdem langsamer oder rascher erhitzt wird, bei 193 bis 194° bis 204° unter Zersetzung. Als Zersetzungsproducte der *Citradibrombrenzweinsäure* beim Kochen in wässrig-alkalischer Lösung (auf 90 gr Säure 66 gr Na^2CO^3 = 2 Mol. und 1 Liter H^2O) konnten nachgewiesen werden: CO^2, HBr, *Propionylaldehyd* (Sdp. 48—49°) und *Brommethacrylsäure* (Schmp. 62—63°). Das *Kalksalz* dieser Säure ist nach der Formel $(C^4H^4BrO^2)^2Ca + 3H^2O$ zusammengesetzt und in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Beim Kochen mit H^2O (1 Th. Säure und 5 Th. H^2O) liefert Citradibrombrenzweinsäure ganz dieselben Producte. Da nun Brommethacrylsäure unter diesen Umständen keinen Propionylaldehyd abspaltet, so folgt daraus, dass die Zetsetzung der Citradibrombrenzweinsäure nach zwei Richtungen hin stattfindet, nämlich: 1) $C^5H^6Br^2O^4 + H^2O = C^3H^6O + 2CO^2 + 2BrH$ und 2) $C^5H^6Br^2O^4 = C^4H^5BrO^2 + HBr + CO^2$. — Die *Mesadibrombrenzweinsäure* ergab

1) Berl. Ber. **14,** 2784.
2) Bull. Acad. Belg. 1873, 36; 64.
3) Ann. Ch. **206,** 1.

bei analoger Behandlung als Zersetzungsproducte in alkalischer Lösung: CO^2, HBr, *Propionylaldehyd*, *Brommethacrylsäure* und *Isobrommethacrylsäure.* Die Trennung dieser beiden Säuren gelingt leicht mit Hülfe der *Calciumsalze;* das der Isosäure ist nämlich mehr als achtmal so leicht löslich, als das andere. Die *Isobrommethacrylsäure* krystallisirt aus Wasser in grossen, glänzenden durchsichtigen Blättern vom Schmp. 65—66°; ihr Calciumsalz enthält nur 2 Mol. H^2O. Beide gebromte Methacrylsäuren geben bei der Reduction mit Na-Amalgam *Isobuttersäure;* die Reduction der Isosäure geht aber nur sehr langsam vor sich. Auch in diesem Falle ist das Auftreten des Propionaldehyds nicht die Folge einer secundären Reaction, denn die Isobrommethacrylsäure wird beim Kochen ihrer alkalischen Lösung ebensowenig zersetzt, als die Methacrylsäure. — Kocht man die Mesadibrombrenzweinsäure (1 Th.) mit H^2O (5 Th.), so tritt neben wenig CO^2 und HBr nur *Propionylaldehyd* und *Bromcitraconsäureanhydrid*, $C^5H^3BrO^3$, auf. Dieser Körper krystallisirt aus CS^2 in grossen Blättern, schmilzt bei 99—100° und ist mit der von Kekulé [1]) durch Einwirkung von Brom auf Citraconsäureanhydrid dargestellten Verbindung identisch. (Weitere Litteraturnachweise siehe in der Abhandlung.) Das aus dem Anhydrid durch $BaCO^3$ dargestellte *Bariumsalz*, $C^5H^3BrO^4Ba + H^2O$ krystallisirt in feinen Nadeln. Durch Kochen in alkalischer Lösung unter den oben für Mesadibrombrenzweinsäure angegebenen Bedingungen kann *keine* Zersetzung des Bromcitraconsäureanhydrids zu Brommethacrylsäure bewirkt werden; es entsteht lediglich das Natronsalz der Bromcitraconsäure, welches beim Kochen ganz unverändert bleibt. *Bromcitraconsaures Calcium*, $C^5H^3BrO^4Ca + 1^1/_2H^2O$, bildet sehr characteristische, harte, farblose Krystalle, welche erst bei 140—150° ihr Wasser vollständig verlieren. Schliesslich bespricht Verf. die *Constitution* der im vorhergehenden beschriebenen Verbindungen und stellt folgende Structurformeln für dieselben auf:

Citradibrombrenzweinsäure	Mesadibrombrenzweinsäure	Brommethacrylsäure
$CH^3-CH-COOH$ $\vert$ CBr^2-COOH	$CH^3-CBr-COOH$ $\vert$ $CHBr-COOH$	$CH^3-C-COOH$ $\Vert$ $CHBr$

$$\begin{array}{l} CH^2{=}C{-}COOH \\ \quad | \\ \quad CH^2Br \end{array}$$

Isobrommethacrylsäure.

Wilhelm Petri [2]) beschreibt die *Aethyläther*, *Barytsalze* und

1) Ann. Ch. Suppl. **1**, 350; **2**, 103. 2) Berl. Ber. **14**, 1634.

Chloride der *Ita-*, *Mesa-* und *Citraconsäure.* Die Aether sind farblose, constant und unzersetzt siedende Flüssigkeiten von angenehmem Geruch; Sdp. 227—228°, resp. 229°, resp. 231°. Auffallender Weise liefert *jede* der 3 Säuren nach der gewöhnlichen Aetherificationsmethode (Alkohol + HCl) den ihr entsprechenden Aether, während bekanntlich Maleïnsäure unter denselben Bedingungen glatt in Fumarsäureäther übergeht. — Durch Einwirkung von PCl^5 auf das entsprechende Anhydrid resp. freie Säure erhält man nur *Itaconylchlorid* (Sdp. 89° bei 17 mm) und *Mesaconylchlorid* (Sdp. 80° bei 17 mm Druck) rein. Citraconsäureanhydrid liefert *Mesaconylchlorid*; ob gleichzeitig auch Citraconylchlorid entsteht, ist noch unentschieden. — Lässt man Acetylchlorid bei ca 100° auf *Mesaconsäure* einwirken, so wird dieser Säure Wasser entzogen, allein es entsteht *Citraconsäureanhydrid.* Die Mesaconsäure scheint demnach nicht ein eignes Anhydrid, wie Ita- und Citraconsäure, liefern zu können. — Itaconsäureanhydrid, in Chloroform gelöst, addirt leicht Br^2; es entsteht *Itadibrombrenzweinsäureanhydrid* (kleine, glänzende, rhombische Krystalle, vom Schmp. 50°), welches mit Wasser in *Isodibrombrenzweinsäure* übergeht und bei der Destillation in *Bromitaconsäureanhydrid* und HBr zerfällt.

W. Markownikoff und A. Krestownikoff [1]). Ausführliche Abhandlung über *Homoïtaconsäure (Tetrylendicarbonsäure)* [2]). Für diese Säure stellen Verf. die Formel

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CH^2\text{–}CH\text{–}COOH \\ \qquad\quad\;\, | \qquad | \\ HOOC\text{–}CH\text{—}CH^3 \end{array}$$

auf.

M. Ballo [3]) versuchte *Isobutylallylmalonsäure* aus Dinatriummalonsäureäther, Isobutyljodid und Allyljodid darzustellen, erhielt aber eine wasserstoffärmere, bei 129° schmelzende Säure $C^{10}H^{14}O^4$. Ihre Entstehung weiss Verf. nicht zu erklären. Bezügl. eines vorläufigen Versuches und einiger Bemerkungen über die *Synthese* der *Camphersäure*, und der *Adipinsäure*, vergl. die Abhandlung.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von Edv. Hjelt [4]) nimmt *Diallylmalonsäure* (in Essigsäure oder Wasser gelöst) 4 At. Br. auf und liefert damit eine *Dibrom*verbindung, $C^9H^{10}O^4Br^2$, während die essigsaure oder wässrige Lösung viel HBr enthält. Das Bromid ist vollkommen neutral; seine Entstehung aus einer starken, zweibasischen Säure kann nach Verf.'s Ansicht nur durch die Annahme einer *Lacton-* resp. Doppellactonbildung erklärt werden, analog der

1) Ann. Ch. 208, 333.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 195.
3) Berl. Ber. 14, 335.
4) Berl. Ber. 14, 627.

Bildung von Isocaprolacton durch Einwirkung von HBr auf Brenzterebinsäure (vergl. pag. 167). Die Bedingung der Entstehung eines Doppellactons, nämlich 2 Br-Atome in γ-Stellung, ist bei dem Tetrabromid der Diallylmalonsäure vorhanden. Durch Einwirkung von HBr auf Diallylmalonsäure konnte demnach ein *bromfreies Lacton* erwartet werden, und in der That erhielt Verf. auf diese Weise einen neutralen, bromfreien, bei 108° schmelzenden Körper. (Nähere Angaben fehlen. Ref.)

Eugen Frank[1]) stellte *Glycerinsäure*, $CH^2(OH)_CH(OH)_COOH$, synthetisch aus der β-Chlormilchsäure dar. Zunächst wurde *Chloraldehyd* durch Zersetzung von *Monochloracetal*, $CH^2Cl_CH(OC^2H^5)^2$ (aus Dichloräther und Natriumäthylat erhalten) mittelst verdünnter H^2SO^4 (1 Vol. H^2SO^4 und 4—5 Vol. H^2O) dargestellt; man kochte die Masse so lange am Rückflusskühler, bis alles ölige Chloracetal gelöst war. Die Reindarstellung des Chloraldehyds gelang nicht. Es wurde deshalb das rohe Product mit CyH gesättigt und 2 Tage lang stehen gelassen; nach dem Verjagen der überschüssigen Blausäure auf dem Wasserbade und Verseifen des Rückstandes mit Salzsäure, trennte man die entstandene Säure durch Ausschütteln mit Aether vom Salmiak. Die auf diese Weise erhaltene β-*Monochlormilchsäure*, $CH^2Cl_CHOH_COOH$, krystallisirt leicht in farblosen, schiefen, untereinander verwachsenen Prismen und schmilzt bei 71°; sie ist weder für sich, noch mit H^2O-Dämpfen destillirbar. Ihre Salze krystallisiren meist gut. *Calciumsalz* + $3H^2O$, monokline Tafeln und Blättchen; *Zinksalz* + $3H^2O$, Tafeln ähnlich dem Ca-Salz; *Mangansalz* + $3H^2O$, rosenrothe Tafeln; *Kupfersalz*, seidenglänzende, grüne Blättchen. *Methylester*, flüssig, Sdp. 185—187°; *Aethylester*, fettig anzufühlende Krystallmasse, Schmp. 37°, Sdp. 205°. Beide Ester werden schon durch Wasser leicht verseift. Zur Umwandlung in *Glycerinsäure* schüttelt man am besten die wässrige Lösung des chlormilchsauren Calciums mit der erforderlichen Menge frisch gefällten Silberoxyd. Aus der vom AgCl abfiltrirten Lösung krystallisirt sodann das *glycerinsaure Calcium* in den characteristischen warzenförmigen Gebilden aus. Aus dem Bleisalz wurde schliesslich durch H^2S freie Glycerinsäure dargestellt und, um über ihre Natur nicht den geringsten Zweifel zu lassen, diese durch Erhitzen mit JH-Säure in β-Jodpropionsäure (Schmp. 82—83°) übergeführt.

W. F. Löbisch und A. Loos[2]) erhielten durch Einwirkung

1) Ann. Ch. **206**, 338.

2) Wien. Anz. 1881, **138**; Wien. Monatsh. **2**, 372.

von CS^2 auf alkoholfreies Mononatriumglycerat (s. d.) *Natriumglycerinxanthogenat,* $S{=}C\langle^{SNa}_{O_C^3H^5(OH)^2}$, einen harzartigen, orangegelben, glänzenden, leicht zersetzlichen Körper. Säuren zersetzen die Verbindung unter S-Abscheidung und Entwicklung von H^2S; Metallsalze bewirken in einer wässrigen Lösung derselben gefärbte Niederschläge, welche sich bald schwärzen. Das Cuproxanthogenat ist ein braunes, glänzendes, nicht hygroskopisches Pulver. Die beschriebene Methode ist auch zur Darstellung anderer Xanthogenate geeignet.

Ludwig Haitinger [1]) hat die von Probst, Lerch und Andern in Chelidonium majus (Schöllkraut) neben Chelidonsäure aufgefundene *Aepfelsäure*, welche nach Lietzenmayer [2]) mit der gewöhnlichen Aepfelsäure indessen nur isomer sein soll, eingehend untersucht und gefunden, dass dieselbe, nach Lietzenmayer's Angaben bereitet, gar keine Aepfelsäure ist, sondern wesentlich aus *Citronensäure* besteht. Ausserdem isolirte Verf. auch *Aepfelsäure* aus dem Schöllkraut, welche in allen Eigenschaften mit der gewöhnlichen, optisch activen Aepfelsäure vollkommen übereinstimmt.

Ueber das optische Drehungsvermögen der *Aepfelsäure* und ihrer Salze, G. H. Schneider [3]).

Nach D. B. Dott [4]) ist die *Mekonsäure* nicht dreibasisch. Es gelang Ihm nicht, ein dreibasisches Silber- und Bleisalz darzustellen; die Silbersalze zeigten einen Gehalt von 35—56 % Ag, welcher durch Kochen mit H^2O bis auf 88 % erhöht werden konnte, was auf die Neigung der Mekonsäure, basische Salze zu bilden, hinweist. Auch der Umstand, dass nur 2 Aethyläther der Mekonsäure existiren, spricht gegen die Tribasicität.

H. Ost [5]) setzte seine Untersuchungen über Verbindungen der *Mekonsäuregruppe* [6]) fort. Leitet man in eine alkoholische Lösung der *Mekonsäure* anhaltend HCl-Gas, so entsteht reiner *Diäthyläther*, $C^5HO^2\langle^{OH}_{(COOC^2H^5)^2}$, dessen Silbersalz beim Kochen mit Jodäthyl den *Triäthyläther*, $C^5HO^2\langle^{OC^2H^5}_{(COOC^2H^5)^2}$, liefert, welcher aus Alkohol in schönen, bei 61° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Im

1) Wien. Anz. 1881, 164; Wien. Monatsh. **2**, 485.
2) Inaug.-Dissert. Erlangen 1878.
3) Ann. Ch. **207**, 257.
4) Berl. Ber. **14**, 51; nach Pharm. Journ. trans. 1881, 576.
5) J. pr. Ch. [2] **23**, 439.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1880, **244**; 522.

Verein mit T. Reibstein [1]) untersuchte H. O. einige Derivate der *Komensäure*, $C^5H^2O^2\langle^{OH}_{COOH}$, welche aus der Mekonsäure beim Kochen mit H^2O oder HCl unter CO^2-Abspaltung entsteht. Die Säure selbst zu nitriren gelang nicht, dagegen liefert der bei 126,5° schmelzende *Komensäureäthyläther*, $C^5H^2O^2\langle^{OH}_{COOC^2H^5}$ (*Acetylverbindung*: $C^5H^2O^2\langle^{OC^2H^3O}_{COOC^2H^5}$, Schmp. 104°) durch Einwirkung von HNO^3 oder N^2O^3 *Nitrokomensäureäther*, $C^5H(NO^2)O^2\langle^{OH}_{COOC^2H^5}$, welcher in gelben Nadeln vom Schmp. 147° krystallisirt, mit Fe^2Cl^6 eine rothe Färbung gibt und gut krystallisirende Salze bildet. Mit Sn + HCl reducirt, gibt er unter Abspaltung der Aethylgruppe *Amidokomensäure;* feine, weisse, seidenglänzende Nadeln welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Ihre Lösung gibt mit $FeCl^6$ eine indigblaue Färbung; ihre mineralsauren Salze (z. B. $C^5H(NH^2)O^2$ $(OH)COOH \cdot HCl + 3H^2O$) sind durch Wasser leicht zersetzlich. — Leitet man in eine ätherische Lösung des Komensäureäthers NH^3 ein, so entsteht *Komenamid*, $C^5H^2O^2\langle^{OH}_{CONH^2}$, welches von der isomeren Komenaminsäure verschieden ist und mit Basen krystallisirende Salze liefert. *Komenaminsäure*, $C^5H^3NO\langle^{OH}_{COOH}$, entsteht leicht durch Kochen von Komensäure mit NH^3; deren bei 205° schmelzender *Aether* gibt ein mit $2H^2O$ krystallisirendes Barytsalz. Durch Einwirkung von NH^3 auf Bromkomensäure entsteht ebenfalls Komenaminsäure. — *Oxykomensäure*, $C^5HO^2\langle^{(OH)^2}_{COOH}$, erhält man aus Bromkomensäure durch Kochen mit Barytwasser, Salzsäure oder HBr-Säure. Sie krystallisirt in Nadeln mit $3H^2O$ oder in Prismen mit $1H^2O$ und gibt mit Fe^2Cl^6 erst eine blaue und dann eine rothe Färbung. Beschrieben werden: *Aethylester*, Schmp. 204°; *Diacetyl*-Verbindung des Aethylesters, Schmp. 75°; ferner dreifachsaures *Ammonsalz*, dreifachsaures *Barytsalz* + $2H^2O$ und neutrales *Kalisalz*. — Erhitzt man Oxykomensäure mit Ammoniak auf 150 bis 160°, so resultirt *Oxykomenaminsäure*, $C^5H^2NO\langle^{(OH)^2}_{COOH}$ (?), kleine weisse oder röthliche Krystalle mit 1 Mol. Krystallwasser. — Jod-

---

1) J. pr. Ch. [2] **23**, 439; **24**, 276.

wasserstoff wirkt auf Komensäure entweder nicht ein oder bewirkt, in grossem Ueberschuss angewandt, vollständige Zersetzung derselben. — Behandelt man *Oxykomensäure* mit Brom, so entsteht unter CO^2-Entwicklung die Verbindung: $C^5H^3BrO^5 + H^2O$. Die Säure $C^4H^3BrO^3 + H^2O$, durch Einwirkung von 2—3 Br^2 auf Pyromekonsäure entstanden, bildet compacte Prismen, schmilzt bei 109° und sublimirt dabei. Bei der Reduction der Nitropyromekonsäure entsteht neben Amidopyromekonsäure stets die isomere *Pyromekazonsäure*, $C^5H^5NO^3$, in kleiner Menge. Leicht gewinnt man letztere Verbindung aus der Oxypyromekazonsäure [1]) durch Reduction mit JH. Die in rhombischen Tafeln krystallisirende, ziemlich beständige Pyromekazonsäure bildet eine *Diacetyl-* und eine *Monobrom*-Verbindung; kalte HNO^3 oxydirt die Säure in ätherischer Lösung zu *Pyromekazon*, $C^5H^3NO^3$. Diese Verbindung krystallisirt mit 1 Mol. C^2H^5OH oder CH^3OH in farblosen Nädelchen. Wässrige SO^2 reducirt sie leicht wieder zu Pyromekazonsäure. In Eisessiglösung wird Pyromekazonsäure gleichzeitig oxydirt und nitrirt. Das entstehende *Nitropyromekazon*, $C^5H^2(NO^2)NO^3 + H^2O$ krystallisirt in gelben Prismen und zersetzt Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit, beim Erwärmen auf 30—40° sofort, es entweicht CO^2 und die Lösung enthält reine *Nitropyromekazonsäure*; SO^2 bewirkt ebenfalls leicht Reduction des Pyromekazons. Die Nitropyromekazonsäure krystallisirt in goldgelben Blättchen und gibt mit Fe^2Cl^6 eine rothe Färbung.

Durch Verseifen des *Propenyltricarbonsäureesters* [2]) mittelst concentrirter Kalilauge erhielten A. Bischoff und M. Guthzeit [3]) *β-Methyläthenyltricarbonsäure*, $CH(CO^2H)^2\text{-}CH(CH^3)\text{-}COOH$. Weisse, krystalline, bei 142° unter CO^2-Entwicklung schmelzende Masse. Der Rückstand nach dem Schmelzen besteht aus *Brenzweinsäure* vom Schmp. 112°, welche auch beim Kochen des Propenyltricarbonsäureesters mit Salzsäure entsteht. Der Propenyltricarbonsäureester nimmt kein Chlor auf; dagegen lässt sich die concentrirte wässrige Lösung der β-Methyläthenyltricarbonsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur bromiren und liefert hierbei eine neue bei 202—204° schmelzende *Monobrombrenzweinsäure*, $C^5H^7BrO^4$, neben *α-Bromcrotonsäure* [4]), $CH^3\text{-}CH{=}CBr\text{-}COOH$, Schmp. 107—109°.

Durch Einwirkung von Cyankalium auf Brenztraubensäure und

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 527.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 185.
4) Berl. Ber. 14, 614.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 175.

Verseifen des Reactionsproduktes mit HCl erhielt C. Böttinger[1]) *Oxyäthylidensuccinaminsäure*, CH^3-C(OH)COOH, welche beim

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}C(OH)COOH \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CONH^2 \end{array}$$

Kochen mit concentrirter Salzsäure in CO^2, NH^3 und Gährungsmilchsäure zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser aber in *Oxyäthylidenbernsteinsäure (Methyltartronsäure)* [2]) übergeht. Diese Säure bildet farblose, rhomboëdrische Krystalle, welche bei 178° unter stürmischer CO^2-Entwicklung schmelzen; ihre Salze sind meist weisse, krystallinische Niederschläge. Auf ganz analoge Weise stellte C. B. [3]) aus Glyoxylsäure *Tatronsäure* (Schmp. 183°) dar. Beim Schmelzen scheint die Säure in *Glycolid* überzugehen. Die Ausbeute an Tatronsäure ist nur eine geringe.

Die von Böttinger dargestellte *Methyltartronsäure* sollte nach B.'s Angabe mit der *Isoäpfelsäure* identisch sein. M. Schmöger [4]) wiederholte deshalb Seine früheren [5]) Versuche und berichtigt frühere Angaben theilweise. Eine mit NH^3 neutralisirte Lösung der Isoäpfelsäure gibt mit $CaCl^2$ keinen, mit $BaCl^2$ und Bleiacetat dagegen sofort einen Niederschlag. Das lufttrockene *Bariumsalz* enthält $2H^2O$, das *Silbersalz* ist anfangs amorph, verwandelt sich aber allmählich in H^2O-freie Nadeln. Wird Isoäpfelsäure auf 170—178° erhitzt, so zerfällt sie in CO^2 und *Milchsäure*. Durch Einwirkung von Br^2 auf Isoäpfelsäure im geschlossenen Rohr, erhält man nur CO^2 und eine bei 58° schmelzende *Dibrompropionsäure* (? die bei 61° schmelzende α-Säure). Verf. betrachtet die Frage über Identität oder Nichtidentität Seiner und B.'s Säure noch als eine offene.

Analog der Titration der Oxalsäure, will F. W. Clarke [6]) auch *Weinsäure*, *Aepfel-* und *Citronensäure* durch Titriren mit $KMnO^4$ bestimmen. (Vorl. Mittheilung.)

F. König [7]) untersuchte die bei der *Gährung der Weinsäure* resp. ihrer Salze auftretenden Producte. Es hat sich dabei herausgestellt, dass die Art der vorhandenen Basis von wesentlichem Einfluss auf die Natur der Gährungsprodukte ist. So lieferte die Gährung einer Lösung von Ammoniumtartrat [8]) *Bernsteinsäure* und

---

1) Berl. Ber. **14**, 87; 148.
2) Vgl. auch Schmöger diesen Bericht.
3) Berl. Ber. **14**, 729.
4) J. pr. Ch. [2] **24**, 38.
5) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 179; 1879, 218.
6) Amer. Ch. J. **3**, 201.
7) Berl. Ber. **14**, 211; Gazz. ch. it. **11**, 180.
8) Die sich entwickelnde Bacterie ist dem Bacterium Termo sehr ähnlich.

CO^2 als Hauptproducte neben HCO^2H und CH^3CO^2H, aber *keine* höheren Fettsäuren; dagegen entstanden bei der Gährung des Calciumtartrats CO^2, *Essigsäure* und *Propionsäure* als Hauptproducte neben geringen Mengen Butter- und andern höheren Fettsäuren, aber *keine* Bernsteinsäure.

Zinkäthyl reagirt sehr heftig unter Aethanentwicklung auf *Weinsäureäthyläther*, und es entsteht die Zinkverbindung:

$$Zn\begin{matrix} \diagup O_CH_COOC^2H^5 \\ \diagdown O_CH_COOC^2H^5 \end{matrix},$$

eine schneeweisse, amorphe Masse, welche durch Einwirkung von Jodäthyl

$$O\begin{matrix} \diagup CH_COOC^2H^5 \\ \diagdown CH_COOC^2H^5 \end{matrix}$$

zu bilden scheint. E. Mulder und H. G. L. van der Meulen [1]).

Nach einer Mittheilung von R. Anschütz [2]) hat A. Pictet nach dem bereits beschriebenen Verfahren [3]) auch den *Isopropyl-* und *Isobutyläther* der *Rechtsweinsäure* gewonnen, sowie durch Einwirkung von Acetyl- resp. Benzoylchlorid eine Reihe von *Diacetyl-* resp. *Dibenzoylrechtsweinsäureäthern* dargestellt. — Die Aether der *Aepfelsäure* lassen sich nach dem cit. Verfahren nicht rein darstellen; dieselben sind durch die entsprechenden Fumarsäureäther verunreinigt, von welchen sie sich, der geringen Siedepunktsdifferenzen halber, durch fractionirte Destillation nicht trennen lassen. Dagegen lassen sich die *Acetyläpfelsäureäther*, welche man entweder durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Aepfelsäureäther oder durch Aetherification der Acetyläpfelsäure erhält, leicht reinigen. *Acetyläpfelsäureanhydrid* auch von Perkin (s. d.) erwähnt, ist eine faserig-krystalline, bei 53—54° schmelzende und unter 14 mm Druck unzersetzt bei 160—162° siedende Masse. An feuchter Luft zerfliesst das Anhydrid zu einer syrupdicken Lösung von Acetyläpfelsäure; bei gewöhnlichem Druck destillirt liefert es Essigsäure und *Maleïnsäureanhydrid* (Ausbeute über 75 %). Verf. knüpft hieran einige Bemerkungen über die Abhandlung Perkin's (s. d.).

Die von Tanatar [4]) beschriebene »*Trioxymaleïnsäure*«, $COOH_C(OH)^2_CO_COOH$, ist nach Untersuchungen von A. Kekulé und R. Anschütz [5]) nichts anders als *inaktive Weinsäure* [6]). Die von T. aus Seinen Oxydationsversuchen hergeleiteten Schlüsse über

1) Berl. Ber. 14, 918.
2) Berl. Ber. 14, 2789.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 198.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 194.
5) Berl. Ber. 14, 713.
6) Vergl. auch A. K. und R. A. Jahresb. f. r. Ch. 1879, 194.

die Constitution der Maleïn- und Fumarsäure werden hiermit hinfällig.

Ueber die anormale Entwickelung einiger Krystallflächen der *Citronensäure* theilt Ch. Cloëz [1]) Näheres mit.

Ausführliche Abhandlung über die *Synthese* der *Citronensäure* [2]) von E. Grimaux und P. Adam [3]).

Heinrich Kiliani [4]) theilt die krystall. Untersuchung des *lactonsauren Calciums* [5]), $(C^6H^9O^6)^2Ca + 7H^2O$, mit. Krystallmessung von R. Haushofer.

A. Michael [6]) bezeichnete die Annahme, dass die Reduction einer alkalischen Kupferlösung durch Traubenzucker nur durch die im Molecüle desselben enthaltene Formylgruppe veranlasst werde, als willkürlich, da es viele organische Oxyverbindungen gebe, welche ein ähnliches Verhalten gegen Metallsalze zeigten, wie z. B. Zuckersäure. Dem entgegen theilt Heinrich Kiliani [7]) mit, dass weder *Zuckersäure, noch Glucon-, Lacton-* oder *Schleimsäure*, resp. deren Alkalisalze, Fehling'sche Lösung reduciren. Verf. hält deshalb die von A. M. als willkürlich bezeichnete Annahme für sehr berechtigt; das Reductionsvermögen der Lävulose dagegen schreibt Er der Anwesenheit einer Ketongruppe im Molecüle derselben zu.

ALDEHYDSÄUREN UND KETONSÄUREN.

Auf Grund des Verhaltens von *Dichloracetylchlorid* gegen *Kaliumglyoxalat*, $C^2HKO^3 \cdot H^2O$, bei deren gegenseitiger Einwirkung neben KCl nur freie Glyoxylsäure und Dichloressigsäure, aber *kein* gemischtes Anhydrid entsteht, schliessen Robert Otto und Heinrich Beckurts [8]), dass das Wassermolecül in dem Kaliumglyoxalat, und folgerichtig auch in den andern in Betracht kommenden Salze der Säure, nur als *Krystallwasser* fungire, und dass die *Glyoxylsäure* die einfachste, der Formel (CHO)COOH entsprechende Aldehydsäure sei. — Das seither noch nicht beschriebene *Dichloracetylchlorid* bildet sich durch Einwirkung von PCl^5 (1 Molecül) auf $CHCl^2CO^2H$ (3 Mol.) und ist eine bei 107—108° siedende, an der Luft rauchende, stechend riechende Flüssigkeit, welche durch H^2O

1) Bull. soc. chim. **36**, 648.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 201.
3) Ann. chim. phys. [5] **28**, 356; vgl. auch Bull. soc. chim. **36**, 18.
4) Berl. Ber. **14**, 651.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 179.
6) Berl. Ber. **14**, 2101.
7) Berl. Ber. **14**, 2529.
8) Berl. Ber. **14**, 1616.

und C^2H^5OH fast sofort zersetzt und durch wässriges NH^3 in Dichloressigsäureamid (Schmp. 96—97°) übergeführt wird.

Pyrotraubensäure erhält man nach Emil Erlenmeyer [1]) in reichlichen Mengen durch Einwirkung von saurem schwefelsaurem Kali auf *Glycerinsäure* oder auf *Weinsäure*. Aus letzterer wird durch das Sulfat erst CO^2 und dann H^2O abgespalten, und man erhält leicht 50—60 % der theoretischen Ausbeute. Die Reaction verläuft also in diesem Falle viel leichter und glatter, als beim Destilliren der beiden Säuren für sich. Verf. entwickelt ferner seine Ansichten über den Verlauf dieser Reaction und hebt hervor, dass die Wirkung wasserentziehender Mittel bei mehrfach hydroxylirten Säuren eine ganz analoge zu sein scheint, wie bei mehrsäurigen Alkoholen [2]), und dass sowohl für diese als auch für jene dieselbe Regel gilt bezüglich der Wanderung des Hydroxylwasserstoffs des Carbinolradicals an das benachbarte doppeltgebundene C-Atom. Schliesslich werden noch einige analoge Fälle einer Wanderung des Hydroxylwasserstoffatoms näher betrachtet, so z. B. die Oppenheimer'sche Reaction (Bildung von Aceton aus Monochlorpropylen durch Behandlung mit conc. H^2SO^4 und Destillation mit H^2O), die Bildung von Monochloraceton aus Dichlorglycid (Henry [3])), u. a. m.

Brenztraubensäureäthyläther erhält man leicht, wenn man ein Gemisch gleicher Volumen Brenztraubensäure und Alkohol vorsichtig mit dem halben Volum conc. H^2SO^4 versetzt und die Masse nach dem Erkalten in Aether giesst, welcher auf Wasser schwimmt. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt der Brenztraubensäureäthyläther zurück. Er siedet unter partieller Zersetzung gegen 130° und bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche durch H^2O leicht zersetzt wird und mit $Ba(OH)^2$ einen Niederschlag von basisch hydruvinsaurem Baryt gibt. C. Böttinger [4]).

In einer »die *Condensationen* der *Brenztraubensäure*« betitelten, grösseren Abhandlung bespricht C. Böttinger [5]) das Verhalten der Brenztraubensäure 1) beim Erhitzen mit Wasser und einer zur Neutralisation nicht ausreichenden Menge Barythydrat *(Uvinsäure)*, 2) beim Kochen mit H^2O und überschüssigem Barythydrat *(Hydruvinsäure)*, 3) gegen Ammoniak *(Uvitaminsäure, Uvitoninsäure)*. Die Abhandlung bringt nichts wesentlich neues;

---

1) Berl. Ber. **14**, 320.
2) Berl. Ber. **13**, 309.
3) Berl. Ber. **5**, 190.
4) Berl. Ber. **14**, 316.
5) Ann. Ch. **208**, 122.

das Wesentliche ist bereits in früheren Berichten (1877—80) erwähnt.

C. Böttinger [1]) berichtet über die Condensation der *Dibrombrenztraubensäure* [2]) mit Benzol. Gepulverte Bibrombrenztraubensäure wird in gut gekühlte conc. H^2SO^4 eingetragen, hierauf Benzol zugefügt und gut geschüttelt. Das durch H^2O abgeschiedene Condensationsproduct wird aus CCl^3H umkrystallisirt und bildet dann lange, glänzende Nadeln, welche bei 167° schmelzen. Es besitzt die Zusammensetzung und Eigenschaften der *Dibromatrolactinsäure*, $CHBr^2_C(OH)C^6H^5_COOH$. Beim Kochen mit H^2O zerfällt die Säure in CO^2, HBr und *Bromacetophenon* (Schmp. 50°). Die bei dieser Zersetzung eintretende Umlagerung ist nur mit Hülfe des Erlenmeyer'schen [3]) Satzes zu erklären. Durch Reduction mit 4 %igem Na-Amalgam wird Dibromatrolactinsäure zu *Atrolactinsäure*, $CH^3_C(OH)C^6H^5_COOH$, (Schmp. 94—95°) reducirt, welche mit der Säure von Fittig und Wurster [4]) identisch ist. Bezüglich der Constitution derselben vergl. auch Ladenburg-Rügheimer [5]) und Fittig-Kast (diesen Bericht). — In ähnlicher Weise vereinigt sich auch *Brenztraubensäure* unter dem Einfluss von conc. H^2SO^4 mit *Benzonitril* und *Benzylcyanid* [6]) zu der Verbindung $C^{17}H^{16}N^2O^4$ (vierseitige Tafeln; Schmp. 172°) resp. $C^{19}H^{20}N^2O^4$ (Schmp. 145°). — Nähere Angaben über beide Verbindungen fehlen.

Aehnlich der Propionylameisensäure [7]) hat Edward Moritz [8]) nun auch *Isobutyryl-* und *Butyrylameisensäure* dargestellt. Verseift man das durch Erhitzen von AgCy mit Isobutyrylchlorid erhaltene, bei 117—120° siedende *Isobutyrylcyanid* oder das gleichzeitig und in grösserer Menge entstandene *Diisobutyryldicyanid* (Sdp. 226—228°) mit der theoretischen Menge Salzsäure (spez. Gew. 1,22) bei gewöhnlicher Temperatur, so entsteht das bei 125 bis 126° schmelzende *Isobutyrylformamid*. Beim Verseifen durch Kochen mit wässrig concentrirter HCl (spez. Gew. ca 1,1) erhält man neben Isobuttersäure auch *Isobutyrylameisensäure*, welche indessen nicht rein zu erhalten war, da bei der Destillation im Vacuum schliesslich ein bei 92—93° constant siedendes Gemisch

1) Berl. Ber. **14**, 1235.
2) Berl. Ber. **1**, 263. Am besten wird die Säure durch Erhitzen von 15 gr Brenztraubensäure 10 gr H^2O und 45 gr Br auf 100° in geschlossener Röhre bereitet.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 372.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 417.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 372.
6) Berl. Ber. **14**, 1599.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 203.
8) Ch. Soc. J. 1881, 13.

beider Säuren resultirt. — Das *normale Butyrylcyanid* siedet bei 133—137° (das daraus auf gewöhnliche Weise erhaltene *Butyrylformamid* schmilzt bei 105—106°), während das *Dibutyryldicyanid* bei 232—235° kocht. Die aus den Cyaniden gewonnene *Butyrylameisensäure* siedet bei gewöhnlichem Druck bei 180—185° unter geringer Zersetzung; sie riecht characteristisch und zersetzt sich allmählich unter Bildung von Buttersäure.

Nach A. Hantzsch[1]) liefert Acetessigester mit Aldehydammoniak bei Gegenwart von $ZnCl^2$ ein gut characterisirtes *Condensationsprodukt*, $C^{14}H^{21}NO^4$, welches bei 131° schmilzt und bei 310° unter starker Zersetzung siedet. Gegen verdünnte Säuren und Alkalien ist der Körper beständig; beim Kochen mit conc. Salzsäure wird er aber total zerstört und liefert Aceton, Aldehyd, Ammoniak, Kohlensäure und Chloräthyl. Durch gemässigte Einwirkung von trocknem HCl-Gas auf $C^{14}H^{21}NO^4$ entstehen hauptsächlich 4 Basen. Brom liefert mit dem Condensationsprodukt die Verbindung $C^{14}H^{19}Br^2NO^4 \cdot Br^2$; durch Oxydation mit N^2O^3 in alkoholischer Lösung wird aus demselben ein bei 310° siedendes, basisches Oel, $C^{14}H^{19}NO^4$ gewonnen. Dieser letztere Körper ist *Collidindicarbonsäureäther*, $C^8H^9N{=}(COOC^2H^5)^2$.

Max Guthzeit[2]) hat Seine Versuche über *substituirte Acetessigester*[3]) und deren Derivate fortgesetzt. Durch Einwirkung von Cetyljodid auf Natracetessigester wurde *Cetylacetessigester* dargestellt und, da derselbe nicht rein erhalten werden konnte, sofort durch 24-stündiges Erhitzen mit breiartiger Kalilauge verseift. Die aus dem Reactionsprodukt abgeschiedene und durch häufige fractionirte Krystallisation aus Alkohol gereinigte *Cetylessigsäure*, $C^{16}H^{33}_CH^2_COOH$, bildet kleine, weisse Warzen von krystallinem Gefüge, schmilzt bei 63,5—64° und erstarrt bei 58° wieder. Da die Ausbeute bei diesem Verfahren sehr schlecht ist, wurde nach dem Verfahren von Conrad und Bischoff[4]) *Cetylmalonsäure*, $C^{16}H^{33}CH(COOH)^2$ (Schmp. 117°) dargestellt und diese durch Erhitzen auf 150—180° in Cetylessigsäure übergeführt. Ebenso wurde aus Dinatriummalonsäureäther und Cetyljodid nach dem citirten Verfahren *Dicetylmalonsäure*, $(C^{16}H^{33})^2{=}C{=}(COOH)^2$ (Schmp. 86 bis 87°) erhalten und diese ebenso durch Erhitzen in *Dicetylessigsäure*, $(C^{16}H^{33})^2CHCOOH$, übergeführt. Letztere Säure schmilzt bei 69—70° und erstarrt bei 63°. Die *Silbersalze* der beschriebenen Säuren sind

1) Berl. Ber. **14**, 1637.
2) Ann. Ch. **206**, 351.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 202; 203.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 189; 190.

weisse, amorphe, lichtbeständige Niederschläge, welche durch doppelte Umsetzung der Ammonsalze mit $AgNO^3$ erhalten werden.

Untersuchungen über die *Lävulinsäure* oder *β-Acetopropionsäure.* 1) Darstellung und Eigenschaften der Lävulinsäure, von A. v. Grote, E. Kehrer und B. Tollens [1]). Dem früheren Referate [2]) ist hinzuzufügen, dass die Darstellung der Lävulinsäure aus Rohrzucker mit Hülfe von H^2SO^4 allerdings etwas schwieriger ist, dafür aber ein reineres Produkt liefert, als die Darstellung mit Hülfe von HCl (Conrad [3])). Ferner werden noch beschrieben *Methyl*äther (Sdp. 191—191,5° bei 743 mm Druck). *Aethyl*äther (Sdp. 200—201°) und *Propyläther* (Sdp. 215—216°) der Lävulinsäure. — 2) Ueber die Bildung von Lävulinsäure aus verschiedenen Materialien von A. v. Grote und B. Tollens [4]) und H. Rodewald und B. Tollens [5]). Die frühere Mittheilung [6]), dass aus Traubenzucker nur sehr wenig Lävulinsäure entstehe, wird nun dahin berichtigt, dass bei genügend langem Kochen mit Säuren auch aus dieser Zuckerart grössere Mengen Lävulinsäure erhalten werden. Aus Milchzucker wird die Säure ebenfalls erhalten (100 gr Zucker + 10 gr H^2SO^4 + 200 gr H^2O 14 Tage lang gekocht). Neben Lävulinsäure lässt sich hierbei auch Ameisensäure nachweisen. — 3) *Umwandlung* der *Lävulinsäure* in *normale Valeriansäure* [7]), von E. Kehrer und B. Tollens [8]). Wird Lävulinsäure (je 5 gr) mit Jodwasserstoff (je 20 gr, spez. Gew. 1,96) und Phosphor (je 1 gr) zuerst 12 Stunden auf 150° und nach dem Herauslassen der Gase weitere 8 Stunden auf 200° erhitzt, so geht sie in *Normalvaleriansäure* über. Die Reingewinnung dieser Säure aus der Reactionsmasse wird genau beschrieben. Das sorgfältig gereinigte Produkt siedet bei 180—180,5° unter 741 mm Druck (corr. bei 185,75°) und besitzt ein spez. Gew. von 0,9608 bei 0° oder 0,9448 bei 20°; es löst bei 16° ca 1/10 Vol. H^2O auf und wird von 27—28 Vol. H^2O klar gelöst. — Der *Aethyläther*, $C^5H^9O^2(C^2H^5)$, mit Hülfe von HCl dargestellt, siedet bei 144,5° (corr.) *Bariumsalz*, $(C^5H^9O^2)^2Ba$, fettglänzende, wasserfreie Blättchen. *Caliumsalz*, $(C^5H^9O^2)^2Ca + H^2O$, rechtwinklige, mikroskopische Tafeln, welche in heissem Wasser schwerer löslich sind, als in kaltem. *Kupfersalz:* blaugrüner, krystalliner Niederschlag. *Silber-*

1) Ann. Ch. **206**, 207.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 211.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 213.
4) Ann. Ch. **206**, 226.
5) Ann. Ch. **206**, 231.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 211.
7) Ann. Ch. **206**, 233; 248.
8) Literaturangaben vergl. in der Abhandlung.

salz, $C^5H^9O^2Ag$, mikroskopische Nadeln, in Wasser schwer löslich. Valeriansäure ist die einzige Fettsäure, welche bei der Reduction der Lävulinsäure durch HJ entsteht, andere Fettsäuren scheinen gar nicht oder nur in verschwindend kleinen Spuren gebildet zu werden. — Als Nebenprodukt erhielten Verff. ein bei 127—280° siedendes Oel, ein Gemenge von fetten und aromatischen Kohlenwasserstoffen, deren Trennung bis jetzt nicht gelang. — 4) Ueber die *Oxydation* der *Lävulinsäure*, von B. Tollens[1]). Bereits berichtet[2]).

Carl Bischoff[3]) stellte *2 Homologe* der *Acetopropionsäure* mittelst der Acetessigestersynthese dar. Zunächst wurde nach der Methode von Conrad und Limpach[4]) *β-Methylacetsuccinsäureester*[5]),

$$\begin{array}{l} CH^3CO_CH_COOC^2H^5 \\ \quad\quad\; | \\ CH^3_CH_COOC^2H^5 \end{array},$$

durch Einwirkung von *α*-Brompropionsäureester[5]) auf Natracetessigester bereitet und durch Kochen mit Barytwasser oder besser wässriger Salzsäure[6]) verseift. Bei der Destillation der Flüssigkeit gehen zunächst Alkohol, Wasser und HCl und dann zwischen 200 und 250° ein Gemenge von β-*Acetoisobuttersäure* (α-Methyl-β-acetopropionsäure) ($CH^3CO_CH^2_CH(CH^3)COOH$ und deren *Aethylester* über. Beide lassen sich durch Wasser, in welchem der Ester nicht löslich ist, leicht trennen. Die Acetisobuttersäure ist eine schwer bewegliche bei 247—248° siedende Flüssigkeit, welche sehr hygroskopisch ist und Carbonate zersetzt. Ihr Aethylester siedet bei 206—208° und ist durch Kalilauge leicht verseifbar. Ihre Salze sind theils dicke Syrupe, theils amorphe Niederschläge; das Zinksalz zersetzt sich bei 100°, das Silbersalz sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur und im Dunkeln. — Bei der Oxydation der β-Acetisobuttersäure durch verdünnte HNO^3 entsteht neben Oxalsäure *Brenzweinsäure* (Schmp. 111,5°). — In ganz derselben Weise wurde aus *α-Methylacetsuccinsäureester*[7]),

$$\begin{array}{l} CH^3CO_C_(CH^3)COOC^2H^5 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH^2_COOC^2H^5 \end{array}$$

(aus Acetsuccinsäureester[8]) und Jodmethyl nach der Methode von Conrad und Limpach dargestellt) durch Verseifen mit Salzsäure β-*Acetbuttersäure*, $CH^3CO_CH(CH^3)CH^2COOH$, und deren Ester gewonnen und durch Behandeln mit Wasser ge-

---

1) Ann. Ch. **206**, 257.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 224.
3) Ann. Ch. **206**, 313.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 209.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 200.
6) In letzterem Falle am Rückflusskühler.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 215.
8) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 234.

trennt. Die Säure siedet bei 242° und erstarrt bei —12° zu einer blättrig krystallinen Masse; sie ist hygroskopisch und zersetzt sich beim Aufbewahren. Ihre Salze sind ebenfalls entweder Syrupe oder amorphe Massen; nur das Zinksalz krystallisirt aus alkoholischer Lösung in weissen Warzen. Der Aethylester siedet bei 204—206° und wird durch Alkalien leicht verseift. Bei der Oxydation mit HNO^3 liefert die β-Säure ebenso wie die β-Isosäure Oxalsäure und Brenzweinsäure.

L. T. Thorne [1]) stellte nach der Methode von Conrad und Limpach [2]) *β-Aethylacetbernsteinsäureester* (Sdp. 263°) dar. Aus demselben wurden durch Verseifen mit höchst conc. Kalilauge *Aethylbernsteinsäure* gewonnen. Die Säure wird durch Umkrystallisiren ihres Ca-salzes gereinigt und schmilzt bei 98°; sie ist mit der von Huggenburg [3]) aus α-Aethylacetbernsteinsäureester gewonnenen Säure identisch. — Die durch Verseifung des β-Esters mittelst sehr verdünnter Kalilauge erhaltene *α-Aethyl-β-acetpropionsäure*, $(CH^3CO)CH^2\text{-}(C^2H^5)CH\text{-}COOH$, ist eine bei 250—252° siedende, an der Luft dunkelwerdende Flüssigkeit, welche mit H^2O, C^2H^6O und Aether in allen Verhältnissen mischbar ist. Erhitzt man die Säure längere Zeit auf 230°, bis sie bei dieser Temperatur zu sieden anfängt, so verliert sie H^2O und geht in eine bei 219 bis 220° siedende Flüssigkeit $C^7H^{10}O^2$ über. Durch Behandlung mit Alkohol und einigen Tropfen H^2SO^4 erhält man den bei 224° siedenden, farblosen, öligen Aether der α-Aethyl-β-acetpropionsäure. Bei der Oxydation mit HNO^3 liefert die Säure *Aethylbernsteinsäure* (Schmp. 98°).

Die *Spaltung 2-basischer Acetessigester* nimmt nach den Untersuchungen von J. Wislicenus [4]) ganz denselben Verlauf, wie bei den einbasischen Acetessigestern [5]). Es finden bei der Verseifung durch Kalilauge 2 Reactionen gleichzeitig statt, nämlich: a) Spaltung in Ketonsäure und CO^2 gemäss der Gleichung [6]):

$$\begin{array}{l} \qquad\quad R''\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \qquad\quad | \\ CH^3CO\text{-}CR'\text{-}\boxed{CO^2C^2H^5} \end{array} + 3KOH = CH^3CO\text{-}CHR'\text{-}R''\text{-}CO^2K + CO^3K^2$$

$+ 2C^2H^5OH$. b) Spaltung in Essigsäure und eine 2-basische Säure:

$$\begin{array}{l} \qquad\quad R''\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \qquad\quad | \\ CH^3\boxed{CO}\text{-}CR'\text{-}CO^2C^2H^5 \end{array} + 3KOH = CH^3CO^2K + \begin{array}{l} R''\text{-}CO^2K \\ | \\ CHR'\text{-}CO^2K \end{array} + 2C^2H^5OH.$$

Die Versuche haben Folgendes ergeben: 1) Der Betrag der Keton-

1) Ch. Soc. J. 1881, 336.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 209.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 215.
4) Ann. Ch. **206**, 308.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 209.
6) $R' = C^nH^{2n+1}$, $R'' = C^nH^{2n}$.

Kohlensäureabspaltung überwiegt bei Anwendung verdünnterer Alkalilösungen, während umgekehrt derjenige der Essigsäure-Säurespaltung bei Anwendung concentrirterer Alkalilaugen wächst. 2) Die relativen Beträge beider Spaltungen sind für isomere Ester nicht gleich. Die den Dialkylacetessigestern entsprechenden α-Alkylacetoester 2-basischer Säuren liefern unter gleichen Umständen beträchtlich weniger Kohlensäure und Ketonsäure, dagegen viel mehr Essigsäure und 2-basische Säure, als die β-Acetoester.

FURFURGRUPPE.

In einer sehr ausführlichen Abhandlung stellt H. B. Hill [1]) die Resultate Seiner Untersuchungen »über das *Furfurol und einige seiner Derivate*« zusammen. Wir haben hierüber bereits referirt [2]) und wollen nur nachtragen, dass Verf. für die *Mucobromsäure* die *Constitutions*formel

$$\begin{array}{l} CBr^2\text{–}COH \\ \mid \\ =C\text{–}COOH \end{array}$$

aufstellt. Die Gründe, welche für diese Formel sprechen, sind in der Abhandlung ausführlich angegeben. (Spaltung durch Kalilauge in Dibromacryl- und Ameisensäure; Oxydation zu Dibrommaleïnsäure.)

Nach Seiner bereits beschriebenen Methode [3]) hat J. G. Schmidt [4]) auch das höhere Homolog des Furfuracroleïns, den *Furfurcrotonaldehyd*, $C^4H^3O\text{–}CH{=}CH^2\text{–}COH$ [5]), erhalten. Der Aldehyd ist ein gelbliches, nach Zimmt riechendes, stark lichtbrechendes Oel, welches nicht unzersetzt destillirbar ist, leicht aber mit H^2O-Dämpfen sich verflüchtigt; er zeigt alle Aldehydreactionen. Bei der Oxydation mittelst AgO entsteht eine krystallisirte, bei 107° schmelzende Säure *(? Furfurquartenylsäure)*. — Bittermandelöl gibt mit Furfurol und Natronlauge keine Reaction, wohl aber Aceton, und zwar entsteht hierbei ein in langen Nadeln krystallisirendes Product, welches bei 37,5° schmilzt und bei 229° unter bedeutender Zersetzung siedet. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{11}H^{20}O^6$ (vergl. dagegen Claisen). — Aceton und Benzaldehyd lassen sich mit Hülfe von Natronlauge ebenfalls condensiren. Das Condensationsprodukt hat die Formel $C^{41}H^{34}O^3$ (vergl. Claisen)

1) Amer. Ch. J. 3, 33—52; 98—124; 165—184.

2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 218; 219. 1879, 186; 187; 199; 227. 1880, 195. Vergl. auch diesen Bericht.

3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 205.

4) Berl. Ber. 14, 574; 1459.

5) Nach Claisen $C^4H^3O\text{–}CH{=}C\left\langle\begin{array}{l}CH^3\\COH\end{array}\right.$.

und krystallisirt in gelblichen Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 110°. Es ergibt sich aus diesen Versuchen, dass die Natronlauge allgemein Ketone und Aldehyde mit einander zu condensiren vermag, und zwar verläuft die Reaction glatt und rasch und selbst schon bei Anwendung sehr verdünnter Lauge.

L. Claisen [1]) wiederholte die Versuche J. G. Schmidt's und fand, dass das Condensationsprodukt aus Aceton und Furfurol, welches nach J. G. S. bei 37,5° schmelzen und $C^{21}H^{20}O^{6}$ sein soll, *Monofurfurylidenaceton*, $C^4H^3O_CH{=}CH_CO_CH^3$, vom Schmp. 39—40° ist. Englische H^2SO^4 gibt schon mit Spuren der Verbindung eine gelbbraune, beim Erwärmen tief weinroth werdende Färbung. Ebenso ist der von J. G. S. aus Aceton und Benzaldehyd erhaltene Körper $C^{41}H^{34}O^{3}$ nichts anders als *Dibenzylidenaceton*, $C^6H^5_CH{=}CH_CO_CH{=}CH_C^6H^5$, vom Schmp. 112°. Diese Verbindung ist übrigens nur Nebenprodukt der betreffenden Reaction; das Hauptprodukt, welches J. G. S. seltsamerweise ganz übersehen hat, ist *Monobenzylidenaceton* (Ausbeute 85 %!). Behandelt man dieses Monobenzylidenaceton abermals mit Benzaldehyd (oder irgend einem andern Aldehyd) und Natronlauge, so tritt ein zweiter Aldehydrest ein, und man erhält Dibenzylidenaceton resp. ein gemischt substituirtes Aceton. Auf diese Weise wurde z. B. ein *Benzyliden-Furfurylidenaceton* dargestellt. Die Umsetzung verläuft quantitativ und ist namentlich deshalb von Interesse, weil sie gestattet, successive 2 verschiedene Aldehydradicale in das Aceton einzuführen.

Pyromucamid (Schmp. 140—142°) reagirt mit PCl^5 erst in der Wärme; es entsteht das bei 146—148° siedende, flüssige *Furfuronitril*, $(C^4H^3O)CN$, welches bei der Reduction durch nascirenden Wasserstoff in das (nicht näher untersuchte) *Furfurylamin* übergeht. Wird Pyroschleimsäureäther mit Aethylaminlösung erhitzt, so entsteht *Pyromucäthylamid*, $(C^4H^3O)CONH(C^2H^5)$, ein bei 228° siedendes, farbloses Oel, welches mit PCl^5 ein Chlorid, $(C^4H^3O)CCl^2NH(C^2H^5)$, liefert. Behandelt man dagegen *pyroschleimsaures Aethylamin* (unter 100° schmelzende, hygroskopische Krystallmasse) mit PCl^5, so wird ausser Pyroschleimsäurechlorid auch das *Amidin* $(C^4H^3O)C{\lessgtr}^{NC^2H^5}_{NHC^2H^5}$ erhalten, dessen Chloroplatinat schön krystallisirt. O. Wallach [2]).

---

1) Berl. Ber. **14**, 2468.

2) Berl. Ber. **14**, 751.

G. L. Ciamician und M. Dennstedt[1]) bestätigen die Angaben Wallach's über *Furfuronitril* und *Furfurylamin*. Letzteres ist eine farblose, wasserlösliche, ähnlich wie Coniin riechende Flüssigkeit. Das *Chloroplatinat* der Base bildet feine, hellgelbe, H^2O-freie Blättchen. — In einer zweiten, ausführlichen Abhandlung[2]) beschreiben Verff. die Darstellung und Reinigung des Furfurylamins. Sie gewinnen diese Base durch dreiwöchentliche Behandlung des Furfuronitrils mit $Zn + H^2SO^4$. der Sdp. der reinen Verbindung liegt bei 145—146° (B = 761 mm); ihre Dampfdichte ist 49,1 (gef.) gegen 48,5 (ber.) entsprechend der Formel:

$$C^5H^7NO = \begin{array}{l} CH\text{—}C\text{—}CH^2\text{—}NH^2 \\ \| \quad\;\; |\!>O \\ CH\text{—}CH \end{array} .$$

Nach C. Böttinger[3]) soll *Pyrrol* in reichlicher Menge erhalten werden, wenn man ein Gemisch von Natronkalk und dem Kalksalze des Condensationsproduktes[4]), welches beim Kochen von amidoglyoxylsaurem Ammonium entsteht, der trocknen Destillation unterwirft.

G. L. Ciamician und M. Dennstedt[5]) berichten über die Einwirkung des Chloroforms auf *Pyrrolkalium*. Verf. beschreiben zunächst die Darstellung des Pyrrolkaliums, sowie den Verlauf der Reaction zwischen diesem Körper und CCl^3H. Man kocht 50 gr Pyrrolkalium mit 60 gr $CHCl^3$ (verdünnt durch 500—600 gr Aether), nachdem das von selbst eingetretene Sieden nachgelassen hat, noch ca 2 Stunden am Rückflusskühler. Nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibt eine dunkelbraune Masse, welche neben einer neuen Base, Pyrrol, Pyrrolroth, $CHCl^3$ und KCl enthält. Die durch Kalilauge und Destillation mit H^2O-Dämpfen abgeschiedene Base ist *Isochlorpyridin*, C^5H^4ClN; sie ist eine stark lichtbrechende, pyridinähnlich riechende Flüssigkeit vom Sdp. 148° (bei 743,5 mm Druck), welche mit Säuren zerfliessliche Salze bildet. Diese Verbindung hat in ihren Eigenschaften nichts Gemeinsames mehr mit dem Pyrrol und dessen Derivaten; sie ist an der Luft und am Licht überaus beständig und geht beim Kochen mit Säuren (HCl, HNO^3, H^2SO^4) *nicht* in Pyrrolroth über, wie diess beim Pyrrol und seinen Derivaten mehr oder weniger leicht geschieht. *Platindoppelsalz*, $(C^5H^4ClN \cdot HCl)^2PtCl^4 + H^2O$, orangerothe, monokline

1) Berl. Ber. 14, 1058; Gazz. ch. it. 11, 293.
2) Berl. Ber. 14, 1475; Gazz. ch. it. 11, 332.
3) Berl. Ber. 14, 48.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 224.
5) Berl. Ber. 14, 1153; Gazz. ch. it. 11, 224; 300.

Nadeln, oder krystallwasserfreie, feine, kaum gefärbte Nadeln. Beim Kochen mit H^2O, geht das Pt-doppelsalz in die Verbindung $(C^5H^4ClN \cdot Cl)^2PtCl^2$ über. — Das Chloratom im Isochlorpyridin ist ausserordentlich festgebunden, selbst die kräftigsten Reductionsmittel nehmen es nicht heraus, sondern bilden nur die *Hydrobase*, $C^5H^{10}ClN$, deren *Platindoppelsalz* aus verdünnten Lösungen in dicken, monoklinen Krystallen mit 1 Mol. H^2O erhalten wird. — Verff. knüpfen hieran einige Bemerkungen über die *Constitution* des *Pyrrols, Pyridins* und *Isochlorpyridins* und theilen ferner mit, dass $CHCl^3$ auf die Kaliumverbindung der beiden isomeren Homopyrrole ebenfalls unter Bildung von, dem Isochlorpyridin homologen Basen, einwirkt.

Es ist G. L. Ciamician [1]) gelungen, das zwischen 140—150° siedende *Homopyrrol* des Thieröls [2]) in *zwei Isomere* zu zerlegen. Wird das nach Weidel und Ciamician [2]) dargestellte Homopyrrolkalium mit Aetzkali vorsichtig geschmolzen, so erhält man ein Gemenge von 2 isomeren Säuren, welche sich mit Hülfe von Bleiacetat trennen lassen. Die ein lösliches Bleisalz liefernde Säure ist Schwanert's [3]) *α-Carbopyrrolsäure* (farblose, allmählich grauwerdende, bei 191° schmelzende Blättchen); die andere Säure, deren Bleisalz unlöslich ist, erweist sich als *β-Carbopyrrolsäure* [4]) (Schmp. 161—162°). — Erhitzt man Homopyrrolkalium in einem Strome trockner CO^2 auf 180—200°, so erhält man 2 isomere *Homocarbopyrrolsäuren*, welche sich ebenfalls mit Hülfe ihrer Bleisalze trennen lassen. Die α-Säure gibt ein leichtlösliches Bleisalz und schmilzt bei 169,5°; die β-Säure schmilzt bei 142,4° und liefert ein schwerlösliches Bleisalz. Durch Destillation der Kalksalze beider Säuren mit Kalk erhält man die entsprechenden Homopyrrole. *α-Homopyrrol* siedet bei 147—148° (B = 750 mm), *β-Homopyrrol* bei 142 bis 143° (B = 742,7 mm). Den beiden Homopyrrolen gibt Verf. die Formeln:

$$\begin{array}{l} CH^3\text{–}C{=}CH \\ \;\;| \qquad\quad \searrow CH \\ HN\text{–}CH \nearrow \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} HC{=}C\text{–}CH^3 \\ \;| \qquad\quad \searrow CH \\ HN\text{–}CH \nearrow \end{array}$$

welche von beiden Formeln dem α- und welche dem β-Homopyrrol entspricht, soll durch die Oxydation der beiden Homopyrrole entschieden werden.

In der zwischen 170—200° siedenden Fraction der nichtbasischen Bestandtheile des Dippelöls fanden G. L. Ciamician und M. Dennstedt [5]) *Trimethylpyrrole*. Das rohe Oel der Fraction

1) Berl. Ber. **14**, 1053; Gazz. ch. it. **11**, 226.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1879, 581; 1880, 413.
3) Ann. Ch. **116**, 274; vergl. Jahresb. f. r. Ch. 1880, 413.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 206.
5) Berl. Ber. **14**, 1338; Gazz. ch. it. **11**, 336.

170—200° wurde mit Kalium behandelt und die entstandene Kaliumverbindung durch Wasser zerlegt. Es resultirte ein Oel, welches bei der systematischen Destillation 3 Fractionen (180—182°, 188—190° und 190—195°) lieferte, welche alle die Zusammensetzung $C^7H^{11}N$, also eines Trimethylpyrroles besassen und nach Ansicht der Verff. die beiden isomeren Trimethylpyrrole enthalten. Die Verbindungen $C^7H^{11}N$ sind in conc. Mineralsäuren löslich und werden aus diesen Lösungen durch Wasser oder Basen wieder gefällt; sie geben mit $HgCl^2$ eine weisse, in HCl lösliche Verbindung und reduciren Platinchlorid. Bei längerer Behandlung mit conc. HCl geben die Trimethylpyrrole NH^3 und eine Base $C^7H^{11}N$, welche aus den Trimethylpyrrolen durch intramoleculare Umlagerung entstanden zu sein scheint und vielleicht *Dihydrolutidin* ist. Nähere Angaben über die Anzahl und die Natur der Seitenketten in den sog. Trimethylpyrrolen behalten sich Verff. vor.

Monobrompyrocoll erhielten G. L. Ciamician und L. Danesi[1]) durch Erhitzen von Brom mit Pyrocoll[2]) auf 120° neben *Dibrompyrocoll.* Beide Verbindungen werden durch fractionirte Sublimation getrennt, die Monobromverbindung ist weit flüchtiger als die Dibromverbindung, welche grösstentheils im Rückstand bleibt. Das Monobrompyrocoll sublimirt in gelblichen, perlmutterglänzenden Schüppchen vom Schmp. 190—192°. Für das *Pyrocoll* stellen Verff. die *Constitutions*formel $(C^4H^3N)\genfrac{}{}{0pt}{}{/CO\backslash}{\backslash CO/}(C^4H^3N)$ auf, da es bei der Behandlung mit Kalilauge in 2 Mol. α-Carbopyrrolsäure[3]) zerfällt.

STICKSTOFFVERBINDUNGEN.

AMINE, ALKAMINE, KETINE, TROPIN.

E. Duvillier und A. Buisine[4]) empfehlen zur Trennung der primären, secundären und tertiären Basen des Handels-*Trimethylamins* eine Modification der bekannten Hofmann'schen Oxalsäureäther-Methode, welche darin besteht, die Basen mit Oxalsäureäther zunächst in wässriger und dann, nach Abscheidung der Oxamide der primären Basen, in alkoholischer Lösung zu behandeln.

---

1) Gazz. ch. it. **11**, 330.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 413; 558.
3) Vergl. auch Jahresb. f. r. Ch. 1880, 413; 558.
4) Compt. rend. **92**, 250.

Die tertiären Basen werden abdestillirt, während man die Oxaminsäureäther der secundären Basen in die Kalksalze überführt und letztere durch Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol reinigt. Nach Angaben der Verff. werden die einzelnen Basen mit Hülfe Ihrer Methode völlig rein erhalten und soll sich das Verfahren auch zur Trennung im Grossen eignen.

In einer sehr voluminösen Abhandlung stellen E. Duvillier und A. Buisine [1]) die Resultate Ihrer Untersuchungen über die *Trennung der Ammoniakbasen* zusammen. Das Wesentliche aus dieser Arbeit ist bereits in früheren Berichten mitgetheilt worden [2]).

K. Kraut [3]) beschreibt eine grosse Anzahl von *Jodwismuthverbindungen organischer Basen*. Vermischt man eine Jodwismuthkaliumlösung (ca 54—57 gr Bi im Liter) mit den jodwasserstoffsauren Auflösungen organischer Basen, so fallen die betreffenden Jodwismuthverbindungen fast stets als gelb- bis dunkelrothe, amorphe oder krystalline Niederschläge zu Boden, oder sie scheiden sich nach kurzem Stehen in schön gefärbten Blättern oder derben Krystallen aus. Wasser zersetzt die Niederschläge unter Bildung von Wismuthoxyjodid, absoluter und verdünnter Alkohol verändern dieselben bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht oder nur spurweise. Kochender Weingeist löst die meisten Verbindungen, besonders bei Zusatz von etwas HJ; aus diesen Lösungen krystallisiren dieselben zum Theil verändert zum Theil unverändert wieder aus. — *Methylamin* gibt bei überschüssiger Base: $5(CH^3H^2NHJ) \cdot 3BiJ^3$, zinnoberroth; bei überschüssigem Jodwismuthkalium: $3(CH^3H^2NHJ) \cdot 2BiJ^3$ purpur- bis carminroth, nach dem Zerreiben zinnoberroth. — *Dimethylamin* und *Trimethylamin* geben ganz analog zusammengesetzte und ähnlich gefärbte Niederschläge. — *Tetramethylammoniumjodid* gibt nur den zinnoberrothen Niederschlag $3(CH^3)^4NJ \cdot 2BiJ^3$. — *Triäthylamin:* $(C^2H^5)^3NHJ \cdot BiJ^3$, scharlachrothe, kurze, flächenreiche Prismen. — *Diäthylglycocolläther:* theerartiger Niederschlag, der aus Alkohol in Nadeln krystallisirt und entsprechend der Formel: $3[JH \cdot (C^2H^5)^2NCH^2COOC^2H^5] \cdot 2BiJ^3$ zusammengesetzt ist. — *Triäthylglycocoll* verhält sich wie die vorhergehende Base; aus der weingeistigen Lösung erhält man hochorangegelbe Tafeln: $3[J(C^2H^5)^3NCH^2COOH] \cdot 2BiJ^3$ und haarförmige Krystalle: $J(C^2H^5)^3NCH^2COOH \cdot BiJ^3$. — *Trimethylglycocoll:* äusserst zarte, haarförmige, orangerothe Krystalle. — *Piperidin* gibt einen braunen

1) Ann. chim. phys. [5] **28**, 289—356. 1880, 209.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 228; 229; 3) Ann. Ch. **210**, 310.

Niederschlag $3[C^5H^{11}NHJ]\cdot 2BiJ^3$, der aus Alkohol in metallglänzenden Blättern krystallisirt. — *Acetylpiperidin* liefert einen Niederschlag, welcher aus Weingeist in carminrothen Krystallen erhalten wird; Formel: $C^5H^{10}N(C^2H^3O)HJ\cdot BiJ^3$. — *Triäthylsulfinjodid:* orangegelber Niederschlag $3[(C^2H^5)^3SJ]\cdot 2BiJ^3$; carmin- bis zinnoberrother Niederschlag: $(C^2H^5)^3SJBiJ^3$; carminrother Niederschlag $2[(C^2H^5)^3SJ]\cdot 3BiJ^3 + 9H^2O$. — *Anilin* gibt nur die dunkelrothe Verbindung $C^6H^5NH^2HJBiJ^3$. — *m-Toluidin:* bräunlichrothe Krystalle $CH^3C^6H^4NH^2HJBiJ^3$. — *p-Toluidin*, gibt sehr glänzende rothe Blättchen von derselben Zusammensetzung. — *Dimethylanilin* gibt mehrere purpur- bis zinnoberrothe Niederschläge von sehr verschiedener Zusammensetzung, je nach den Umständen, unter welchen die Fällung vor sich ging,

E. Reboul hat ausgedehnte Untersuchungen über die *tertiären Monoamine* begonnen und theilt die Ergebnisse Seiner Versuche in 4 Abhandlungen mit: 1. Einwirkung von *Triäthylamin* auf *gebromte Propylene* [1]). Wird β-Brompropylen, $CH^3\text{-}CH{=}CHBr$ (Sdp. 60°) mit Triäthylamin auf 100° erhitzt, so entsteht nur Triäthylaminbromhydrat und Allylen. Zusatz eines Ueberschusses an absolutem Alkohol und Erhitzen auf 140° beschleunigen die Reaction. α-Brompropylen, $CH^3\text{-}CBr{=}CH^2$ (Sdp. 48°) liefert dieselben Produkte. Bromallyl, $CH^2Br\text{-}CH{=}CH^2$, dagegen vereinigt sich unter Erwärmung mit Triäthylamin zu *Triäthylallylammoniumbromid* (weisse, sehr zerfliessliche Krystallmasse). Ebenso, nur weit schwieriger, bildet Chlorallyl das entsprechende Ammoniumchlorid, dessen Platindoppelsalze einen tiefgelben Niederschlag bildet. — *Isopropyljodid*, $CH^3\text{-}CHJ\text{-}CH^3$, also sekundäres Jodid gibt mit Triäthylamin kein Ammoniumjodid, sondern Propylen und Triäthylaminjodhydrat. 2. Bei der *trocknen Destillation* des *Allyltriäthylammoniumbromides* [2]) findet eine ziemlich complicirte Zersetzung statt, und man erhält (ausser Triäthylamin und Bromallyl, welche sich bald wieder zu dem Ammoniumbromid vereinigen) Aethylen, Bromäthyl, Allylbromid (Tribromhydrin) Diäthylamin und ein primäres Amin (? Allylamin). Ueber Aetzkali destillirt, liefert das Allyltriäthylammoniumbromid ganz dieselben Producte, wahrscheinlich entsteht in diesem Falle auch Aethylallyläther; doch konnte letzterer nicht mit Sicherheit identificirt werden. — 3. Einwirkung von *Triäthylamin* auf die *Haloidäther* der *sekundären* und *tertiären*

---

1) Compt. rend. 92, 1422. 2) Compt. rend. 92, 1464.

Alkohole[1]). Der Verlauf der Reaction zwischen Triäthylamin und Isopropyljodid allein ist bereits oben besprochen worden. Lässt man dagegen die Einwirkung sich bei Gegenwart von Alkohol vollziehen, so tritt neben den oben angegebenen Producten auch Aethylisopropyläther (Sdp. 47—48°) auf. Propylen wird in diesem Falle nur in kleiner Menge gebildet. — Das tertiäre *Butylbromid*[2]), $(CH^3)^3CBr$ (Sdp. 73—74°) reagirt schon in der Kälte mit Triäthylamin unter Bildung von Triäthylaminbromhydrat und Pseudobutylen, $\begin{matrix}CH^2\\(CH^3)^2\end{matrix}\!\!>\!C$; bei 100° ist die Reaction ziemlich rasch beendet. Lässt man aber beide Körper in Gegenwart von Alkohol bei 100° aufeinander wirken, so ensteht als drittes Product der Reaction *Aethylpseudobutyläther*, $(CH^3)^3C\text{-}O\text{-}C^2H^5$ (Sdp. 68—69°). Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die secundären und tertiären Alkylhaloïde sich nicht mehr mit tertiären Basen zu Ammoniumverbindungen vereinigen, wie diess bei primären Alkylhaloïden sehr leicht geschieht, sondern dass sie in Kohlenwasserstoff C^nH^{2n} und Halogenwasserstoff zerfallen, welch' letzterer mit der vorhandenen Base ein Salz bildet. 4. Durch *Einwirkung* von *Triäthylamin* auf *Epichlorhydrin*[3]), $\overset{O}{\overbrace{CH^2\text{-}CH}}\text{-}CH^2Cl$, welches die Gruppe $\text{-}CH^2Cl$ enthält, müsste sich nun, den vorhergehenden Versuchen zufolge, ein quarternäres Ammoniumchlorid bilden lassen. In der That entsteht das *Oxallyltriäthylammoniumchlorid* sehr leicht beim Erwärmen eines Gemisches der beiden Componenten auf 100°. Diese Verbindung bildet einen dicken, selbst bei —20° nicht erstarrenden Syrup; ihr Platindoppelsalz krystallisirt aus Weingeist in orangegelben Nadeln. Die durch Silberoxyd aus dem Ammoniumchlorid abgeschiedene freie Base bildet ein dickes, stark basisches Liquidum.

R. T. Plimpton[4]) setzte Seine Untersuchungen über *Amylamine*[5]) fort und beschreibt jetzt die *activen Amylamine.* Der active Amylalkohol wurde nach Le Bel durch partielle Aetherification des gewöhnlichen $C^5H^{12}O$ mit HCl und Verwendung des nicht ätherificirten Antheiles dargestellt; er siedete bei 127—131°. Das aus dem Alkohol sowohl nach der Methode von Wurtz (Verseifung des Cyanats durch KOH) als auch nach Hofmann (Einwirkung von alkoholischem NH^3 auf das Bromid) erhaltene *Amyl-*

1) Compt. rend. **98**, 69.

2) E. R. stellte es aus $(CH^3)^3COH$ und PBr^5 dar.

3) Compt. rend. **98**, 423.

4) Compt. rend. **92**, 531; 882; ausführlicher Ch. Soc. J. 1881, 331.

5) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 210; 211.

amin ist *links*drehend, $[\alpha] = 3^0 5'$, wenn die Base aus dem Cyanat, resp. $3^0 30'$, wenn sie aus dem Bromid dargestellt wurde. Spez. Gew. 0,7725 bei 0°. Das *Chlorhydrat* der Base ist sehr zerfliesslich, seine wässrige Lösung dreht *rechts*. Das in schön glänzenden Blättchen krystallisirende *Chloroplatinat* ist in Wasser etwas löslicher, als dasjenige des inactiven Amylamins. — *Diamylamin* (Sdp. 182—184°; spez. Gew. 0,7878 bei 0°) ist merkwürdigerweise *rechts*drehend, $[\alpha]_{100\,mm} = 5^0 15'$ und das *Triamylamin* (Sdp. 230—237° spez. Gew. 0,7964 bei 13°) sogar sehr stark, $[\alpha]_{100\,mm} = 44^0\ 15'$. Die Chlorhydrate der beiden activen Basen sind sehr zerfliesslich, während diejenigen der inactiven Amylamine luftbeständig sind.

Nach V. Merz und W. Weith [1]) liefert gewöhnlicher *Amylalkohol* beim Erhitzen mit Chlorzinkanilin *Amidoamylbenzol*, $C^6H^4(C^5H^{11})NH^2$, mit Chlorzinkammoniak *Amylamin* (vergl. auch aromatische Amine).

Durch Einwirkung von *Sulfurychlorid* auf *Dimethylamin* (beide durch $CHCl^3$ verdünnt) erhielt Robert Behrend [2]) neben Dimethylaminchlorhydrat *Tetramethylsulfamid*, $SO^2[N(CH^3)^2]^2$ ersteres scheidet sich sofort aus, während letzteres im $CHCl^3$ gelöst bleibt. Das Amid bildet farblose, bei 73° schmelzende, unzersetzt sublimirende Tafeln, welche in Wasser wenig, leicht dagegen in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslich sind. Durch Kochen mit Kalilauge wird die Verbindung nur langsam unter Entwicklung von Dimethylamin zersetzt. — Durch Erhitzen von Sulfurychlorid mit Dimethylaminchlorhydrat, bis die Salzsäureentwicklung nachlässt, erhält man *Dimethylaminsulfonchlorid*, $SO^2\Big\langle{N(CH^3)^2 \atop Cl}$, als eine farblose, in H^2O unlösliche Flüssigkeit, welche bei 183—187° unter partieller Zersetzung siedet und mit Dimethylamin das oben beschriebene Tetramethylsulfamid liefert. Alkalien greifen das Sulfonchlorid nur wenig an.

Wird die Ammoniakverbindung des Isobutylaldehyds (*Oxyheptaisobutylidenamin* [3]) einer *raschen* Destillation unter worfen, so entweicht NH^3 und es destillirt, indem die Temperatur rasch auf 150° steigt, Isobutylaldehyd über, während *Triisobutylidendiamin*, $C^4H^8\Big\langle{N{=}C^4H^8 \atop N{=}C^4H^8}$, im Rückstand bleibt. Dieser Körper ist in H^2O fast unlöslich, von Alkalien wird er selbst beim Kochen nicht verändert,

1) Berl. Ber. 14, 2346.
2) Berl. Ber. 14, 722; 1810.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 218.

wahrend Säuren ihn sofort in Aldehyd und Ammoniak spalten: $(C^4H^8)^3N^2 + 3H^2O + 2HCl = 3C^4H^8O + 2NH^4Cl$. Rasch erhitzt, destillirt die Verbindung fast ohne Zersetzung, bei langsamem Erhitzen findet NH^3-Abspaltung statt. Seinem ganzen chemischen Verhalten nach ist das Triisobutylidendiamin ein *Hydramid* und als solches das erste Beispiel aus der Fettreihe. Mit Cyanwasserstoff verbindet sich das Hydramid zu *Triisobutylidendimidodinitril*, $C^4H^8\begin{matrix}\diagup NH(C^4H^8)CN\\ \diagdown NH(C^4H^8)CN\end{matrix}$, dessen Chlorhydrat leicht rein erhalten wird, wenn man eine ätherische Lösung des Hydramids mit absoluter Blausäure versetzt und dann unter Kühlung HCl-Gas einleitet, wodurch sofort das reine zweifach salzsaure Diimidodinitril krystallinisch ausfällt. Dieses Salz wird durch Wasser schon in der Kälte in salzsaures Amidoisovaleronitril und Isobutylaldehyd zersetzt. — Erhitzt man das Hydramid längere Zeit auf 140—145°, so entweicht NH^3 und beim Destilliren geht zwischen 145—147° die Verbindung $C^8H^{15}N$ [1]) $= \begin{matrix}(CH^3)^2{=}CH_CH\\ (CH^3)^2_C{=}CH\end{matrix}\!\!>N$ über. Dieselbe verhält sich Alkalien und Säuren gegenüber ganz wie das Hydramid; durch Säuren wird sie in Isobutylaldehyd und NH^3 gespalten. Mit Br^2 liefert die Verbindung ein leicht zersetzliches Additionsprodukt. A. Lipp [2]).

Trimethylenbromid [3]) wirkt bei 100° auf eine wässrige Trimethylaminlösung ein unter Bildung von *Hexamethyltrimethylenbromür*, $\begin{matrix}C^3H^6\\ (CH^3)^6\end{matrix}\!\!>N^2Br^2 + H^2O$. Der Körper krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen, hygroskopischen Nadeln, welche ihr Krystallwasser bei 100° verlieren. Durch Kochen mit Silberlösung verliert die Verbindung alles Brom; in wässriger Lösung wird sie durch Schütteln mit AgCl vollständig in das entsprechende *Chlorid* übergeführt, welches mit $PtCl^4$ ein schwerlösliches Doppelsalz bildet. C. F. Roth [4]).

Nach R. T. Plimpton [5]) verläuft die Reaction zwischen *Acetylendibromür* und *tertiären Aminen* bei tagelangem Erhitzen in alkoholischer Lösung auf 110—110° in der Weise, dass sich die Bromide der Ammoniumbasen und die Bromhydrate der tertiären und secundären Basen bilden; daneben entstehen dunkle, amorphe Produkte, welche den Kohlenstoff des Acetylens enthalten. Die

---

1) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1880, 280.
2) Berl. Ber. **14**, 1746.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 141.
4) Berl. Ber. **14**, 1351.
5) Berl. Ber. **14**, 1812; Ch. Soc. J. 1881, 536.

Bildung von Aminen des ungesättigten Radicals C^2H^2 (analog den Aethylendiaminen) findet dagegen nicht statt. Untersucht wurden Trimethyl- und Triäthylamin.

A. W. Hoffmann [1]) bespricht die *Einwirkung* der *Wärme* auf *Ammoniumbasen*. Diese Abhandlung, eine Erinnerung und Anknüpfung an die Ergebnisse früherer Beobachtungen, eignet sich nicht zum Auszuge, es möge deshalb der Hinweis auf dieselbe genügen. Am Schlusse derselben bemerkt Verf. dass das Piperidin bei erschöpfender Behandlung mit Jodmethyl neben Trimethylamin einen Kohlenwasserstoff C^5H^8 liefere; in ähnlicher Weise gehe Coniin in Trimethylamin und C^8H^{14} über. — I. Ueber das *Piperidin* [2]). Diese Base ist bereits von Cahours [3]) eingehender studirt worden. *Methylpiperidin,* $(C^5H^{10})CH^3N$, siedet in reinem Zustande bei 107° (nicht bei 118° wie C. angibt). Man erhält die Base am besten durch Destillation des Methyläthylpiperylammoniumoxydhydrats. *Dimethylpiperylammoniumjodid,* $(C^5H^{10})CH^3NCH^3J$, aus Piperidin und Jodmethyl, wird durch Behandlung mit siedendem Alkohol rein erhalten; Piperidin- und Methylpiperidinjodhydrat gehen in die alkoholischen Mutterlaugen. Aus dem Ammoniumjodid gewinnt man durch Behandlung mit Silberoxyd und darauffolgende trockene Destillation der entstandenen Ammoniumbase oder aber durch directe, trockene Destillation des Ammoniumjodids mit festem Aetznatron *Dimethylpiperidin,* $[C^5H^9(CH^3)]CH^3N$, in Form eines stark ammoniakalisch riechenden Oeles vom Sdp. 118°, welches CO^2 sehr begierig absorbirt. Das Chloroplatinat bildet ein Oel; das Golddoppelsalz, $C^7H^{15}N$ HCl $AuCl^3$, krystallisirt in gelben Nadeln und ist leicht zersetzlich. Mit Jodmethyl vereinigt sich die Base zu *Trimethylpiperylammoniumjodid*, $(C^5H^9CH^3)CH^3NCH^3J$; wohl ausgebildete, bei ca 200° schmelzende Prismen, sublimirbar. Wird die daraus zu erhaltende Ammoniumbase, $(C^5H^9CH^3)(CH^3)^2NOH$, der trocknen Destillation unterworfen, so resultiren neben kleinen Mengen von Methylalkohol und Dimethylpiperidin reichliche Mengen von *Trimethylamin* und *Piperylen*, C^5H^8; stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, Sdp. 42°; Dampfdichte gef. 34,03, ber. 34,00 (H = 1). Mit überschüssigem Brom behandelt, liefert der Kohlenwasserstoff ein *Tetrabromid*, $C^5H^8Br^4$; Schmp. 114,5°. Die Spaltung der Ammoniumbase erfolgt also vorwiegend in folgendem Sinne: $(C^5H^9CH^3)(CH^3)^2NOH = (CH^3)^3N + C^5H^8 + H^2O$;

1) Berl. Ber. **14**, 494.
2) Berl. Ber. **14**, 659.
3) Ann. chim. phys. [3] **38**, 76.

als Nebenreaction tritt eine Zersetzung gemäss der Gleichung $(C^5H^9CH^3)(CH^3)^2NOH = (C^5H^9CH^3)(CH^3)N + CH^3OH$ ein. Mit einem Ueberschuss von Eisessig destillirt liefert die Trimethylpiperylammoniumbase nicht Trimethylaminacetat und den Acetyläther des dem Piperylen entsprechenden Alkohols, sondern *Dimethylpiperidinacetat* und *Essigsäuremethyläther*. Leitet man in die aus dem Acetat abgeschiedene Base (Sdp. 118°) trockene Salzsäure ein, so wird eine Methylgruppe herausgenommen und es entsteht *Methylpiperidin*, $(C^5H^{10})CH^3N$, (Sdp. 107°, siehe oben). Diess ist aber nur dann möglich, wenn das Dimethylpiperidin, wie oben angegeben, $[C^5H^9(CH^3)]CH^3N$, constituirt ist. — Was das *Piperylen*, C^5H^8, betrifft, so ist es verschieden von Propyl- und Isopropylacetylen [1], dagegen wahrscheinlich mit Reboul's Vallerylen [2] $(CH^3)^2C{=}C{=}CH^2$ identisch. — II. Ueber das *Coniin* [3]. Zunächst ist hervorzuheben, dass die empirische Formel der reinen Base nicht $C^8H^{15}N$, sondern $C^8H^{17}N = (C^8H^{16})''HN$ ist. Das Coniin siedet bei 167—169°; es ist die einzige Base, welche aus dem Schierling gewonnen wird, Homologe derselben finden sich nicht vor. Das Chlorhydrat und das Bromhydrat der Base sind sehr beständig und krystallisiren wasserfrei; beide Salze sind in H^2O und Alkohol sehr leicht, in Aether gar nicht löslich. Der Gang der weiteren Untersuchung der Base ist ganz derselbe, wie er bei Piperidin angegeben wurde. *Dimethylconylammoniumjodid*, $(C^8H^{16})''CH^3N\,CH^3J$, bildet schöne luftbeständige Krystalle. Die entsprechende Ammoniumbase spaltet sich bei der trocknen Destillation in H^2O und *Dimethylconiin*, $[C^8H^{15}(CH^3)]''CH^3N$ (Sdp. 182°). Bei Behandlung dieser Base mit Jodmethyl entsteht das *Trimethylconylammoniumjodid*, $(C^8H^{15}CH^3)CH^3NCH^3J$, dessen Ammoniumbase ihrerseits bei der trocknen Destillation neben Dimethylconiin und CH^3OH, vorwiegend Trimethylamin und *Conylen*, C^8H^{14}, liefert. Das Conylen ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Sdp. 125°; es ist mit dem Conylen Wertheim's [4] identisch. [Das von Wertheim beschriebene *Azoconydrin*, $C^8H^{16}N^2O$, ist nach Feststellung der neuen Coniinformel nichts anders als das dem Nitrosopiperidin entsprechende *Nitrosoconiin*, $(C^8H^{16})''N(NO)$.] Hinsichtlich ihrer physiologischen Wirkung sind die beiden in chemischer Hinsicht so ähnlichen Körper Coniin und Piperidin ziemlich verschieden, das furchtbar giftige Coniin ist ein Paralyticum, während das kaum

1) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 131.
2) Ann. Ch. **181**, 238; **182**, 117.
3) Berl. Ber. **14**, 705.
4) Ann. Ch. **123**, 157; **130**, 269.

giftige Piperidin in die Reihe der Anästhetica zu stellen ist. — III. Ueber das *Pyridin* [1]. Die Wirkung der Wärme auf die vom Pyridin sich ableitenden Ammoniumbasen ist eine ganz andere, wie die Wirkung auf die entsprechenden Piperidin- und Coniinbasen. Diese Pyridylammoniumbasen sind äusserst leicht zersetzlich, sogar schon beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösungen. *Methylpyridylammoniumhydroxyd* liefert bei der trocknen Destillation zunächst ein furchtbar stechend riechendes Oel und einen braunen Rückstand, welcher dann bei weiterem Erhitzen reichlich basische Producte und Kohle liefert. Dasselbe Resultat wird erhalten, wenn man das Ammoniumjodid direct mit trockenem Aetzkali destillirt. Das stechend riechende Oel siedet bei 129°; es absorbirt mit grosser Begierde Sauerstoffgas, indem es verharzt. Auch sonst ist es sehr reactionsfähig, allein es entstehen meist wenig zur Untersuchung geeignete Producte. Mit conc. Salzsäure auf 180° erhitzt, liefert das Oel braune Substanzen und Methylamin. Die Zusammensetzung des öligen Körpers entspricht der Formel C^6H^9N *Hydromethylpyridin (?)*, $HC\begin{smallmatrix}\nearrow CH\text{–}CH^2 \searrow \\ \searrow CH{=}CH \nearrow\end{smallmatrix}NCH^3$. *Aethyl-* und *Amylpyridylammoniumjodid* geben ganz analoge, stechend riechende Oele; das Oel aus der Aethylverbindung siedet bei 148°, dasjenige aus der Amylverbindung kocht bei 201—203° und hat die Formel $C^{10}H^{17}N$. Auch *Aethylendipyridylammoniumbromid* liefert unter analogen Umständen ein solches öliges Product. Alle diese Verbindungen sind, wie die Methylverbindung, sehr empfindlich gegen Sauerstoff und zerfallen beim Erhitzen mit Salzsäure unter Abspaltung von Alkylamin. — Natriumamalgam reducirt die Alkylpyridylammoniumjodide zu eigenthümlichen *Alkyldipyridylbasen*:

$$\begin{array}{cccccccc} & CH & & & & CH & & \\ CH & & CH & & CH & & CH & \\ \| & & | & & | & & \| & \\ CH & & CH & \text{—} & CH & & CH & . \\ & N & & & & N & & \\ & X & & & & X & & \end{array}$$

Diese Verbindungen sind ebenfalls sehr leicht veränderlich; sie reduciren Silbernitrat und gehen dabei selbst wieder in die ursprünglichen Alkylpyridylammoniumbasen über. Die Methylverbindung krystallisirt gut, die Aethyl- und Amylverbindung sind flüssig. Am beständigsten von dieser Körperklasse ist noch die *Benzyl*verbindung, welche man auf dem angegebenen Wege aus *Benzylpyridylam-*

1) Berl. Ber. 14, 1497.

moniumchlorid erhält. Sie krystallisirt in Nadeln welche löslich in Aether und unlöslich in kaltem Alkohol sind, und hat die Zusammensetzung $C^{24}H^{24}N^2 = (C^7H^7)NC^5H^5_C^5H^5N(C^7H^7)$. Diese Doppelbasen zerfallen bei Einwirkung von Salzsäure in hoher Temperatur ganz wie die oben erwähnten Hydroalkylpyridine (z. B. Hydromethylpyridin); sie spalten ebenfalls Alkylamine ab. — Die Alkyljodide der Homologen des Pyridins zeigen unter analogen Bedingungen ein gleiches Verhalten gegen Natriumhydroxyd sowohl, als auch gegen Natriumamalgam, wie die Pyridinderivate.

Unter *Alkinen* (Alkamine) versteht A. Ladenburg [1]) tertiäre, sauerstoffhaltige, im allgemeinen unzersetzt flüchtige Basen, welche neben den Eigenschaften der Amine noch die eines Alkohols besitzen, also in salzsaurer Lösung ätherificirt werden. Die so entstehenden Aether, welche noch immer basischer Natur sind und den natürlichen Alkaloïden nahe stehen, nennt A. L. *Alkeïne* (Alkameïne). Die Chlorhydrate der Alkine entstehen durch Behandlung der gechlorten Alkohole mit secundären (vielleicht auch primären) Aminbasen. Die Darstellung bietet keine Schwierigkeiten; die Abscheidung der Basen geschieht nach bekannten Methoden und führt ohne weiteres zu reinen Verbindungen. *Piperäthylalkin*, $C^7H^{15}NO$, aus Piperidin und Aethylenchlorhydrin, ist eine farblose, bei 199° siedende Flüssigkeit. Das Platindoppelsalz der Base ist zerfliesslich, das Golddoppelsalz krystallisirt in Blättern und schmilzt bei 129—130°. Mit Phenylessigsäure liefert sie *Phenylacetpiperäthylalkeïn*, dessen in Nadeln krystallisirendes Golddoppelsalz bei 100° schmilzt. Auch das Jodhydrat (kleine, glänzende Prismen), das Chloroplatinat (Blätter) und das Perjodid (braune Nadeln mit grauem Glanz) des Alkeïns wurden dargestellt. — *Triäthylalkin*, $C^6H^{15}NO$, ist eine farblose, mit Wasser mischbare, bei 161° siedende Flüssigkeit. — *Diallyläthylalkin*, $C^8H^{15}NO$; flüssig, Sdp. 197°. — *Dipiperallylalkin*, $C^{10}H^{22}N^2O$, aus Piperidin und Dichlorhydrin gewonnen, ist flüssig und siedet nicht ganz ohne Zersetzung zwischen 280—290°. Das Platin- und das Golddoppelsalz, sowie das Pikrat krystallisiren gut. — *Piperpropylalkin*, $C^8H^{17}NO$; flüssig, Sdp. 194°. — *Diäthylpropylalkin*, $C^7H^{17}NO$; flüssig, Sdp. 158—159°. — *Dimethylpropylalkin*, $C^5H^{13}NO$; flüssig, Sdp. 124,5—126,5°. — *Dimethyläthylalkin*, $C^4H^{11}NO$, ist, wie die vorhergehende Base weder durch Kali noch durch metallisches Na völlig wasserfrei zu erhalten; Sdp. 130—134°. — *Conyläthylalkin*,

1) Berl. Ber. **14**, 1876; 2406; Compt. rend. **93**, 338.

$C^{10}H^{21}NO$, Sdp. 240—242°; ebenfalls flüssig. Schliesslich sei noch bemerkt, dass die Alkine auch durch Säurechloride in Alkeïne übergeführt werden können.

Als »*Ketine*« bezeichnen V. Meyer und F. P. Treadwell [1]) eine Reihe wohl characterisirter organischer Basen von der Formel $C^nH^{2n-4}N^2$, welche durch Reduction der *Nitrosoketone* (Meyer und Züblin [2])) mittelst Sn und HCl entstehen. Diese Basen sieden unzersetzt; die niederen Glieder der Reihe verbinden sich mit H^2O bei gewöhnlicher Temperatur, ähnlich wie das Chloral, zu schön krystallisirenden Verbindungen. Eine Anzahl dieser Ketine wird von F. P. Treadwell [3]) beschrieben. *Diäthylketin*, $C^{10}H^{16}N^2$, aus Nitrosoäthylaceton mittelst Sn + HCl erhalten, destillirt nach dem Entzinnen der Lösung und Uebersättigen mit NaOH mit den Wasserdämpfen als krystallisirendes Hydrat über, welches durch Stehen über $CaCl^2$ alles Wasser verliert. Die wasserfreie Base ist ein farbloses Oel von charakteristischem Geruch, welche bei 215 bis 217° (corr.) siedet. Sie ist zweisäurig; ihr *Chlorhydrat* ist leicht löslich und bildet grosse, farblose Krystalle. Das *Chloroplatinat*, $(C^{10}H^{16}N^2\ 2HCl)PtCl^4$, krystallisirt in grossen, glänzenden, morgenrothen Prismen. *Diäthylketinhydrat* krystallisirt in Nadeln welche bei 42,5° schmelzen und sich bei vorsichtigem Sublimiren in grosse, glasglänzende Prismen verwandeln. Bromwasser liefert mit Diäthylketin in essigsaurer Lösung ein gelbes Additionsproduct, $C^{10}H^{16}N^2Br^2$; mit $AgNO^3$ und $HgCl^2$ liefert die Base ebenfalls additionelle, krystallisirende Verbindungen. — *Dimethylketin*, $C^8H^{12}N^2$, bereits von Gutknecht [4]) aus Nitrosomethylaceton erhalten, bildet farblose, glasglänzende Krystalle, welche bei 87° schmelzen; sein *Hydrat* krystallisirt in weichen, seideglänzenden Nadeln. Diese Base ist ebenfalls zweisäurig. — *Dipropylketin*, $C^{12}H^{20}N^2$, entstanden durch Reduction des *Nitrosopropylacetons* [5]), ist eine *ein*säurige Basis. Ihr Platindoppelsalz, $(C^{12}H^{20}N^2HCl)^2PtCl^4$, krystallisirt in rothen Octaëdern. Mit Br^2 und $AgNO^3$ bildet die Base analoge Verbindungen wie das Diäthylketin. Was nun die *Constitution der Ketine* betrifft, so ist Verf. noch zu keinem sicheren Schlusse hierüber gelangt, wesshalb wir auf die citirten Abhandlungen verweisen.

---

1) Berl. Ber. **14**, 1150.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 186; 187.
3) Berl. Ber. **14**, 1461; 2158.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 183; 232; 248; 1880, 218.
5) Diese Verbindung ist früher von Gutknecht als Oel beschrieben, nach V. M. (Berl. Ber. **14**, 1468; Anm.) bildet sie grosse bei 49,5° schmelzende Blätter.

Wird *Tropin* (4 gr) mit rauchender JH-Säure (14 gr) und P (1 gr auf) 140° erhitzt, so entsteht nach A. Ladenburg [1]) *Hydrotropinjodür*, $C^8H^{17}NJ^2$, welches aus H^2O in farblosen Prismen krystallisirt. Erhitzt man auf 150° und höher, so entsteht nur Tropidin und dessen Perjodid. Das Hydrotropinjodür gibt beim Kochen mit $AgNO^3$ seinen ganzen Jodgehalt ab, dagegen beim Behandeln mit AgCl nur 1 At. Jod. Das so entstehende *Hydrotropinchlorojodür* gibt mit $AuCl^3$ und $PtCl^4$ schwerlösliche Salze (Au-Salz: braune Prismen; Pt-Salz: rothe, octaëdrische Krystalle). Das durch Kochen mit $AgNO^3$ enthalogenisirte Hydrotropinjodür, gibt mit $AuCl^3$ einen gelben Niederschlag und ein in Prismen krystallisirendes *Pikrat:* $C^8H^{17}N[C^6H^2(NO^2)^3O]$, H^2O. Das entsprechende *Chloroplatinat,* $C^8H^{17}NCl^2 \cdot PtCl^4$, ist in H^2O sehr leicht löslich. — Mit frisch gefälltem AgO geschüttelt geht das Hydrotropinjodür in das bei 237—239° siedende *Metatropin*, $C^8H^{15}NO$, über; bei der trocknen Destillation über Natronkalk liefert das Jodür H-Gas, Valerylen, Methylamine, eine basische, wässrige Lösung (von Tropin?) und einen Kohlenwasserstoff. Durch Erhitzen von Valerylenbromür mit Trimethylamin und Versetzen des Reactionsproductes mit JH-Säure, erhält man ein in schönen, hellgelben Prismen krystallisirendes Salz, $C^8H^{17}NJBr$, welches (wie das Hydrotropinjodür) zu der Reihe des von Hofmann entdeckten Körpers $(CH^3)NC^2H^4Br^2$ gehört, aber mit dem entsprechenden Tropinderivat nicht identisch, sondern nur isomer ist. — *Collidin,* in ähnlicher Weise wie das Tropin mit HJ+P erhitzt, liefert prachtvolle, braun-blaue Prismen von *Collidinperjodid;* ebenso entsteht auf diese Weise aus Tropidin *Tropidinperjodid* (braune, bei 92 bis 93° schmelzende Prismen). — Durch Kochen von Tropin mit AgO erhielt Verf. einmal *Pyridin* (durch das Chloroplatinat erkannt), indessen konnte Er bei späteren Versuchen das Chloroplatinat nicht wieder erhalten. Schliesslich berichtet Verf. noch über eine Reihe von (bis jetzt erfolglosen) Versuchen zur Synthese des Tropins; wir müssen, was diess betrifft, auf die oben genannte Abhandlung verweisen. — In einer zweiten Abhandlung [2]) beschreibt A. L. eine bessere Methode zur Darstellung des *Valerylentrimethylaminbromojodürs*, $C^8H^{17}NBrJ$ (s. oben), sowie das Golddoppelsalz $C^8H^{17}NBrCl \cdot AuCl^3$ (glänzende, schwer lösliche Blätter) und das Platindoppelsalz $(C^8H^{17}NBrCl)^2PtCl^4$ (leicht lösliche Prismen). — Erhitzt man

1) Berl. Ber. 14, 227.

2) Berl. Ber. 14, 1342.

Aethylpiperidin (Sdp. 126—128°) mit Methylenjodür auf 80—100°, so erhält man das mit Hydrotropinjodür isomer *Aethylpiperidinmethylenjodür*, $C^8H^{17}NJ^2$, welches aus Wasser in gelben Blättchen krystallisirt und sich ebenfalls wie das Jodhydrat einer jodhaltigen Base verhält. Mittelst AgCl gewinnt man daraus ein Chlorjodür, dessen Gold- und Platindoppelsalz wasserfrei sind und gut krystallisiren. *Dimethylpiperidin* entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl (3 Mol.) auf Piperidin (1 Mol.) in alkalisch-alkoholischer Lösung. Diese Base siedet bei 118° und gibt bei der Behandlung mit $C^2H^4J^2$ unter stürmischer Gasentwicklung *Dimethylpiperidinjodür*, $C^7H^{15}NJ^2$, welcher Körper aus heissem Wasser in hübschen Prismen krystallisirt. Dieselbe Verbindung entsteht auch durch Addition von Jod zu Dimethylpiperidin in Chloroformlösung, und ist ebenfalls das Jodhydrat einer jodhaltigen Base. Durch Schütteln mit AgCl entsteht ein Chlorojodür, AgO dagegen entzieht alles J und führt das Jodür in *Dimethylpiperideïn*, $C^7H^{13}N$, über. Diese Base siedet zwischen 137—140°; ihr Au-doppelsalz bildet feine, lange, gelbe Nadeln, ihr Pt-doppelsalz hellrothe Prismen. — *Dimethylpiperidinmethylenjodür*, $C^8H^{17}NJ^2$, aus Dimethylpiperidin, und Methylenjodür dargestellt, bildet compacte, in heissem Wasser leicht lösliche Prismen. AgCl entzieht der Verbindung 1 At. J, das entstandene Chlorid, $C^8H^{17}NJCl$, liefert ein orangerothes, in Nadeln krystallisirendes Platin- und ein hellgelbes, krystallisirtes Golddoppelsalz. AgO führt das Jodid $C^8H^{17}NJ^2$ in ein jodhaltiges Oel über. — *Propyl-* und *Isopropylpiperidin* erhält man sehr leicht durch Einwirkung der betreffenden Jodüre auf Piperidin. Beide Basen sieden bei 149—150°, und gleichen sich überhaupt sehr in physikalischer Beziehung.

Jodmethyl wirkt auf *Tropin* unter Bildung von *Methyltropinjodid* heftig ein. Die Verbindung krystallisirt in glänzenden Würfeln und liefert nach Behandlung mit Silberoxyd bei der Destillation neben Trimethylamin und geringen Mengen eines pfeffermünzähnlich riechenden Oeles *Methyltropin*, $C^8H^{14}(CH^3)NO$; (zähflüssiges, bei 240—245° siedendes, betäubend riechendes Oel, welches bei der Destillation partielle Zersetzung erleidet). Das *Platindoppelsalz* (auf Umwegen aus dem direct dargestellten Methyltropinjodid gewonnen) krystallisirt in orangegelben Prismen. Mit Jodmethyl verbindet sich Methyltropin unter explosionsartiger Reaction zu *Dimethyltropinjodid;* (farblose, zerfliessliche, in Alkohol lösliche Nadeln). Das Platindoppelsalz ist krystallwasserfrei und schliesst aus verdünntem Weingeist in orangegelben Krystallen an. Die freie

Base zersetzt sich bei der Destillation in Trimethylamin, Wasser und ein indifferentes Oel. G. Merling[1]).

Ueber die *Zerlegung des Tropins* berichtet A. Ladenburg[2]). Verf. stellt zunächst Seine Arbeiten über das Tropin und dessen Constitution zusammen (Litteraturangaben in der Abhandlung; vergl. auch Jahresberichte f. r. Chemie 1879—81) und beschreibt dann die Darstellung und Zersetzung der *Methyltropine* (vergl. G. Merling). Der Sdp. des reinen Methyltropines liegt bei 243°. Die aus dem *Dimethyltropinjodür* durch AgO abgeschiedene Base zerlegt sich bei der Destillation in Trimethylamin, *Tropiliden*, C^7H^8 und *Tropilen*, $C^7H^{10}O$. Das Tropiliden entsteht auch bei der Zerlegung des Dimethyltropinjodürs durch Kali; es siedet bei 113—115°, besitzt das spez. Gew. 0,91 bei 0° und addirt leicht Brom. Sowohl das freie Methyltropin, als auch das Chlorid und Jodid desselben liefern beim Kochen mit Kalilauge ausser Dimethylamin keine fassbaren Producte. — Das Tropiliden wird am besten durch Zersetzung von Methyltropidinjodür[3]) mittelst Alkalien erhalten. Die Verbindung siedet bei 181—182° und ist in H^2O unlöslich; spez. Gew. 1,01 bei 0°. Als weitere Spaltungsproducte wurden Dimethylamin und Basen vom Sdp. 180—220° (? Methyltropidin und Tropin) nachgewiesen. — In wässrigen Lösungen von Dimethylamin löst sich Tropilen nach kurzer Zeit auf unter Bildung von β-*Methyltropin* (Sdp. 198—205°), welches von dem aus Tropin dargestellten, bei 243° siedenden α-*Methyltropin* ganz verschieden ist. Ersteres wird durch HCl-Gas glatt in seine Componenten gespalten, letzteres geht unter Abgabe von Chlormethyl in Tropin und Tropiliden über. Für die β-Base stellt Verf. die Formel $\begin{matrix} C^7H^{10}OH \\ (CH^3)^2 \end{matrix}{>}N$ auf, dagegen wird die Formel $\begin{matrix} C^7H^{10}(OCH^3) \\ CH^3 \end{matrix}{>}N$ für die α-Verbindung noch als zweifelhaft betrachtet.

Zur Geschichte des *Tropins*, von K. Kraut[4]). Vertheidigung Seiner und G. Merling's Anrechte auf Weiterführung der Arbeiten über Tropin gegenüber den Ansprüchen Ladenburg's.

---

1) Berl. Ber. 14, 1829.
2) Berl. Ber. 14, 2126; 2403; Compt. rend. 93, 517.
3) Das Tropidin stellt Verf. durch Behandlung von Tropin mit conc. H^2SO^4 dar. Ausbeute 80 %.
4) Berl. Ber. 14, 2674.

ARSENVERBINDUNGEN.

AMIDINE, OXALINE, PHOSPHORHALTIGE BASEN.

Methenyldiphenylamidin, $CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NC^6H^5}{\diagdown NHC^6H^5}$ (Schmp. 137°) entsteht nach Eug. Lellmann [1]) durch Einwirkung von Formanilid auf Chlorameisensäureäther, Lösen des Productes in Alkohol und sofortiges Versetzen dieser Lösung mit Natronlauge, wodurch das Amidin als flockiger Niederschlag abgeschieden wird. Man reinigt dasselbe durch Umkrystallisiren aus Ligroïn.

O. Wallach und Ernst Schulze [2]) setzten Ihre Untersuchungen über *Oxaline* [3]) fort. Zunächst wird ein Verfahren zur Darstellung primärer Amine mitgetheilt, welches darin besteht, die Nitrate der Alkohole, statt der Chloride mit alkoholischem NH^3 zu erhitzen. Um grössere Mengen von *normalem Propylamin* darzustellen, empfiehlt es sich, 10 Th. reines *normales Propylnitrat* (Sdp. 110, 5°) [4]) mit 19 Th. 10procentigem alkoholischem NH^3 2—3 Stunden lang auf 100° zu erhitzen. Aus dem schliesslich gewonnenen Propylamin wurde *Dipropyloxamid* als ein bei 162° schmelzender, sublimirbarer Körper erhalten. Folgende Oxaline werden hierauf beschrieben: *Oxalmethylin*, $C^4H^6N^2$, aus Chloroxalmethylin [5]) durch Reduction mit rauchender JH und P bei 135 bis 140° erhalten, ist eine bei 197—198° siedende Flüssigkeit von 1,036 spez. Gew. — Platinsalz: $[C^4H^6N^2HCl]^2PtCl^4$, Prismen. Zinkchloriddoppelsalz: $[C^4H^6N^2\ HCl]^2ZnCl^2$, bei 128° schmelzende, grosse, wasserfreie Säulen. Jodmethyl und Oxalmethylin verbinden sich unter sehr heftiger Reaction zu *Oxalmethylinjodmethyl*. Das durch Umsetzung mit AgCl erhaltene Chlormethylat gibt mit $PtCl^4$ ein in rhombischen Blättchen krystallisirendes Pt-Doppelsalz. *Oxalpropylin*, $C^8H^{14}N^2$, ist eine ölige, schwach narkotisch riechende, in Wasser lösliche Flüssigkeit; Sdp. 229—230, spez. Gew. 0,952. Zinkchloriddoppelsalz: $(C^8H^{14}N^2HCl)^2ZnCl^2$, säulenförmige bei 92° schmelzende Krystalle. Destillirt man die Oxaline (in Form ihrer Zinkdoppelsalze) über Aetzkalk, so tritt Spaltung des Molecüls ein und zwar liefern Chloroxaläthylin, Oxaläthylin und Oxalmethylin

---

1) Berl. Ber. 14, 2512.
2) Berl. Ber. 14, 420.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 225.
4) Verff. geben sehr detaillirte Vorschriften für die Darstellung dieses Esters.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 250.

ein und dieselbe, als *Paraoxalmethylin*, $C^4H^6N^2$, bezeichnete Base, welche bei 136—137° schmilzt und bei 267° siedet. Nur bei der Zersetzung des Oxaläthylins konnte noch *Aethylen* nachgewiesen werden, bei allen übrigen nicht. Die Zersetzung des Oxalpropylins verläuft etwas anders, man erhält weit mehr einer wie Pyrrol sich verhaltenden Substanz, welche bei den niederen Homologen nur in Spuren auftrat, und als Hauptproduct eine bei 250—255° siedende, nicht erstarrende Flüssigkeit (? Base).

O. Wallach und Iwan Kamensky [1]) untersucten die durch Einwirkung von PCl^5 auf camphersaures Aethylamin entstehende Base, $C^{14}H^{24}N^2O$, welche Sie früher [2]) noch nicht ganz rein erhalten hatten. Durch Auflösen der unreinen Base in Aether und Einleiten von trocknem HCl wird das Chlorhydrat der reinen Base gefällt, während der nichtbasische Körper in der ätherischen Mutterlauge bleibt. Die aus dem Chlorhydrat abgeschiedene Base siedet constant bei 285—286°. Das Chlorhydrat derselben ist zerfliesslich, das Jodhydrat dagegen schwer löslich; das Jodäthylat bildet lange, dünne Prismen und schmilzt bei 244—245° unter Zersetzung. Erwärmt man die Base mit überschüssiger Salzsäure auf 200°, so spaltet sie sich in *Aethylamin* und *Camphersäureäthylimid*, $C^8H^{14}\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NC^2H^5$. Diese Verbindung schmilzt bei 47—48° und siedet bei 271—273°; sie ist auch in der rohen Base $C^{14}H^{24}N^2O$ als Verunreinigung enthalten und lässt sich aus der bei der Reinigung der Base restirenden ätherischen Mutterlauge (s. oben) leicht gewinnen. Synthesich erhält man den Körper durch trockne Destillation des primären camphersauren Aethylamins. Für die Base $C^{14}H^{24}N^2O$ ergibt sich dann die Constitutionsformel:

$$C^8H^{14}\begin{matrix} \diagup C{=}N(C^2H^5) \\ \diagdown C{=}O \end{matrix}\!\!>N(C^2H^5)$$

d. i. *Campheräthylimidäthylimidin*. Synthetisch erhält man diesen Körper aus Camphersäureäthylimid durch successive Behandlung mit PCl^5 und Aethylamin. — Das Campheräthylimidäthylimidin ist der erste Repräsentant einer neuen Classe von Basen, nämlich der *Imidimidine*, $R''\begin{matrix} \diagup C{=}O \\ \diagdown C{=}NH \end{matrix}\!\!>NH$. Im Anschluss hieran besprechen Verff. im allgemeinen die Constitution der von den Amiden und Imiden 2basischer Säuren sich ableitenden Basen, welche Sie als *Amidamidine*, *Amidine*, *Imidimidine* und *Imidine*

1) Berl. Ber. 14, 162.

2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 220.

bezeichnen. Der genetische Zusammenhang der Verbindungen ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich.

$R''\begin{cases}C\begin{matrix}=O\\-NH^2\end{matrix}\\C\begin{matrix}-NH^2\\=O\end{matrix}\end{cases}$	$R''\begin{cases}C\begin{matrix}=O\\-NH^2\end{matrix}\\C\begin{matrix}-NH^2\\=NH\end{matrix}\end{cases}$	$R''\begin{cases}C\begin{matrix}=NH\\-NH^2\end{matrix}\\C\begin{matrix}-NH^2\\=NH\end{matrix}\end{cases}$
Amid	Amidamidin	Amidin
$R''\begin{cases}C=O\\\quad>NH\\C=O\end{cases}$	$R''\begin{cases}C=O\\\quad>NH\\C=NH\end{cases}$	$R''\begin{cases}C=NH\\\quad>NH\\C=NH\end{cases}$
Imid	Imidimidin	Imidin.

Ferner wird die Bildung der Base $C^{14}H^{24}N^2O$ aus camphersaurem Aethylamin genau besprochen und schliesslich mitgetheilt, dass eine grosse Anzahl Versuche, welche mit anderen Amiden 2-basischer Säuren angestellt wurden, nur negative Resultate ergaben: *Diäthylmalonamid*, $CH^2(CONHC^2H^5)^2$, durchsichtige, 6-seitige Tafeln, nach dem Trocknen fettglänzende Schuppen; Schmp. 149°. *Dimethylsuccinamid*, $C^2H^4(CONHCH^3)^2$, bei 175° schmelzende Blättchen. *Diäthylfumaramid*, $C^2H^2(CONHC^2H^5)^2$, weisse sublimirbare Schuppen; Schmp. 182—183°. *Pimelinsaures Aethylamin*, $C^5H^{10}(COOHNH^2C^2H^5)^2$, syrupöse Masse. *Aepfelsaures Aethylamin*, krystalline, hygroskopische Masse. *Phtalsaures Methyl- und Prophylamin*, zerfliessliche krystalline Körper. *Aethylphtalimid*, $C^6H^4(CO)^2NC^2H^5$, Nadeln oder Prismen; Schmp. 78,5° Sdp. 276 bis 278°. *Allylphtalimid*, $C^6H^4(CO)^2NC^3H^5$, tafelförmige Krystalle; Schmp. 70—71°.

Nach der Methode von V. Meyer [1]) suchten A. Michaelis und A. Link [2]) die Pentavalenz des Arsens und des Phosphors aus der Identität der auf zweierlei Weise dargestellten Diphenyläthylmethylarsoniumjodide resp. -Phosphoniumjodide zu beweisen. Wir müssen uns indessen hier auf Anführung des Thatsächlichen beschränken: Das durch Einwirkung von Zinkäthyl auf *Diphenylarsenchlorür* [3]) entstehende *Diphenyläthylarsin* [4]) siedet bei 320° (nicht 305°) und liefert bei der Behandlung mit Jodmethyl *Diphenyläthylmethylarsoniumjodid*, $(C^6H^5)^2{=}As{-}C^2H^5\ CH^3J$; rhombische, bitterschmeckende Krystalle, Schmp. 170°, in heissem H^2O leicht, in kaltem schwer löslich: Im CO^2-Strom erhitzt zerfällt das Salz in Diphenylmethylarsin und Aethyljodid; mit AgO und H^2O entjodirt, liefert es eine stark alkalisch reagirende Lösung des entsprechenden

1) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 222.
2) Ann. Ch. 207, 193.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 234.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 235.

Ammoniumhydroxyds, welches CO^2 aus der Luft anzieht und mit Säuren leicht Salze bildet. Chloroplatinat: gelbrothe, bei 214° unter Zersetzung schmelzende Nadeln; Pikrat: dünne, gelbe Nadeln vom Schmp. 95°, in kaltem H^2O schwer, in heissem H^2O und in Alkohol leicht löslich. — *Diphenylmethylarsin* (auf analoge Weise dargestellt; ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Sdp. 306°) verbindet sich mit Jodäthyl zu einem mit dem obigen völlig *identitischen Ammoniumjodid*, $(C^6H^5)^2{=}As{-}CH^3\ C^2H^5J$. Zur Controle wurden aus dem daraus zu erhaltenden $(C^6H^5)^2AsCH^3C^2H^5(OH)$ noch das Chloroplatinat und das Pikrat dargestellt. (Krystallmessung von Wulff). — *Diphenyldimethylarsoniumjodid*, $(C^6H^5)^2As(CH^3)^2J$, bildet weisse, spiessige Krystalle, vom Schmp. 190°, welche in kaltem H^2O schwer löslich und in Aether unlöslich sind. Platindoppelsalz: flache, rothgelbe Nadeln, welche bei 219° unter Zersetzung schmelzen. — *Monophenyldimethylarsin* (aus Phenylarsenchlorür [1]) und Zinkmethyl) ist eine scharf und widerlich riechende, bei 200° siedende Flüssigkeit; das auf bekannte Weise daraus dargestellte *Monophenyltrimethylarsoniumjodid* krystallisirt aus alkalisch-alkoholischer Lösung in leichtlöslichen weissen Nadeln (Schmp. 244°). $[C^6H^5As(CH^3)^3Cl]^2PtCl^4$: leicht lösliche rothe Lamellen. — *Diphenylphosphorchlorür* [2]) (aus Phosphenylchlorid und Quecksilberdiphenyl dargestellt; Sdp. 320°, spez. Gew. 1,2293 bei 15°) geht bei der Einwirkung von Zinkmethyl in *Diphenylmethylphosphin* über; flüssig, durchdringend riechend, stark lichtbrechend, Sdp. 284°, spez. Gew. 1,0784 bei 15°. Jodmethyl wirkt sehr heftig auf die Verbindung ein, es entsteht *Diphenyldimethylphosphoniumjodid*, $(C^6H^5)^2(CH^3)^2PJ$ (Nadeln, Schmp. 241°). Dieses Jodid erleidet bei der trocknen Destillation eine weitgehende Zersetzung. Das entsprechende, in heissem H^2O leibht lösliche Chloroplatinat krystallisirt in gelbrothen Nadeln und schmilzt bei 218° unter Zersetzung. Durch Einwirkung von Aethyljodid auf Diphenylmethylphosphin erhält man leicht *Diphenylmethyläthylphosphoniumjodid*, $(C^6H^5)^2PCH^3C^2H^5J$. Dieses Salz bildet fächerartige, rhombische Blätter, welche in Alkohol und heissem Wasser leicht, in Aether nicht löslich sind und bei der trockenen Destillation sich völlig zersetzen; es liefert bei der Behandlung mit AgO das entsprechende, stark alkalisch reagirende *Ammoniumhydroxyd*, dessen *Platin*doppelsalz in rothgelben Nadeln und dessen *Pikrat* in gelben bei 86° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Beide Salze sind in heissem Wasser

1) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 187; 1876, 197. 2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 240.

leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. Das wie die Methylverbindung dargestellte und derselben sehr ähnliche *Diphenyläthylphosphin*, $(C^6H^5)^2PC^2H^5$, siedet bei 293° und gibt mit Jodäthyl das Jodid $(C^6H^5)^2P(C^2H^5)^2J$ (farblose, lichtbeständige Krystalle) dessen Platindoppelsalz $[C^6H^5)^2P(C^2H^5)^2Cl]^2PtCl^4$ gelbrothe, bei 218° unter Zersetzung schmelzende Nadeln bildet. Das durch Einwirkung von Jodmethyl auf Diphenyläthylphosphin erhaltene *Diphenyläthylmethylphosphoniumjodid* ist mit dem oben beschriebenen aus $(C^6H^5)^2PCH^3$ und C^2H^5J dargestellten Jodid identisch; es zeigt dieselbe Krystallform, den gleichen Schmp. und dieselben Löslichkeitsverhältnisse. Auch hinsichtlich der aus beiden Jodiden dargestellten Platindoppelsalze und Pikrate herrscht kein Unterschied.

Im Harn zweier Personen, welche sich durch Phosphor vergiftet hatten, wies F. Selmi[1]), wie bereits in früheren Fällen [2]) phosphorhaltige Verbindungen nach. Die *phosphorhaltigen Basen* fanden sich sowohl im Harn, als auch im Gehirn (eine flüchtige und zwei feste Basen, neben niedern Oxydationsstufen des Phosphors) und in der Leber (eine flüchtige und zwei nichtflüchtige Basen). Die Basen aus der Leber sind von denjenigen aus dem Gehirn und dem Harn ganz verschieden; die Basen aus dem Gehirn sind phosphorreicher als die aus dem Harn isolirten. In der Leber war ferner noch eine phosphorhaltige Säure, wahrscheinlich eine substituirte Phosphorsäure vorhanden; die niederen Oxydationsstufen des P fehlten indessen hier vollständig. Bezüglich näherer Details vergl. die Abhandlung.

AMIDOSÄUREN, SÄUREAMIDE.

F. Tiemann hat im Verein mit L. Friedländer[3]) seine Untersuchungen über die *Darstellung von Amidosäuren aus Cyanhydrinen* [4]) fortgesetzt. Digerirt man Benzaldehydcyanhydrin mit rauchender Salzsäure, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von *Mandelsäureamid*, $C^6H^5\text{-}CH(OH)\text{-}CONH^2$, welches in prismatischen Nadeln krystallisirt, bei 190° schmilzt und beim Kochen mit HCl quantitativ in Mandelsäure übergeht. *Phenylamidoessigsäurenitril* und *Phenylamidoessigsäure* wurden bereits beschrieben [5]). Von Salzen der letzteren sind das Ba-, Mg- und Ag-Salz

1) Arch. Pharm. [3] **19**, 276.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 32.
3) Berl. Ber. **14**, 1967.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 358.
5) Vergl. Jahresber. f. r. Ch. 1880, 358; 359.

neu dargestellt worden. Mit NO^2Na in salzsaurer Lösung behandelt liefert dieselbe quantitativ Mandelsäure. Unterwirft man die Phenylamidoessigsäure der trockenen Destillation, so geht sie unter Abspaltung von CO^2 und Benzylamin in *benzylcarbaminsaures Benzylammonium*, $(C^6H^5CH^2)HNCOO(C^6H^5CH^2)H^3N$, (glänzende Blättchen; Schmp. 99°) über. Beim Zersetzen dieser Verbindung mit Salzsäure erhält man CO^2 und *Benzylamin*. Da alle Reactionen durchaus glatt verlaufen, halten Verff. diesen Weg eventuell auch zur Darstellung von Benzylamin geeignet. — *Acetoncyanhydrin*, sowohl mit Hülfe von wässriger, als auch nascirender Blausäure dargestellt, geht durch Digestion mit alkoholischem NH^3 in α-Amidoisobuttersäurenitril über, welches beim Verseifen mit HCl das salzsaure Salz der *α-Amidoisobuttersäure*, $(CH^3)^2C(NH^2)COOH$, liefert. Diese Säure sublimirt um 220° ohne zu schmelzen und ist mit der von Urech[1]) aus Acetonylharnstoff und von Heintz[2]) aus Acetonamin erhaltenen identisch. Salpetrige Säure führt sie in *α-Oxyisobuttersäure* über [3]). — Das aus reinem Diäthylketon (Sdp. 102—104°) dargestellte *Diäthylketoncyanhydrin* ist eine auf Wasser schwimmende, hellgelbe Flüssigkeit, welche beim Verseifen in *Oxydiäthylessigsäure*, $(C^2H^5)^2C(OH)COOH$, (identisch mit der Diäthoxalsäure von Frankland-Duppa[4]) und Henry[5]) übergeht. Diese Säure schmilzt bei 80° (nach den älteren Angaben bei 74,5°). Das durch Einwirkung von alkoholischem NH^3 auf das Cyanhydrin entstehende Nitril der *α-Amidodiäthylessigsäure* $(C^2H^5)^2=C(NH^2)\text{-}COOH$ lässt sich nicht in krystallisirtem Zustande gewinnen, es geht beim Verseifen leicht in die Amidosäure über. Letztere krystallisirt in derben Tafeln oder Prismen, welche ohne zu schmelzen, sublimiren und, rasch erhitzt, in CO^2 und ein Amylamin zerfallen. Ag-Salze, weisse Blättchen; HCl-Salz: derbe, weisse Prismen; Cu-Salz: violette Blättchen. Die Verbindung ist mit keinem der bis jetzt dargestellten *Leucine* identisch.

F. Tiemann[6]) bespricht in einer umfangreichen, interessanten Abhandlung die Theorie der *Darstellung von Amidosäuren aus den Cyanhydrinen von Aldehyden und Ketonen* und theilt die Erfahrungen mit, welche Er und Seine Mitarbeiter bei der Darstellung von Cyanhydrinen aus Aldehyden und Ketonen und bei der Um-

1) Ann. Ch. **164**, 255.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 242.
3) Litteraturnachweise s. in der Abhandlung.
4) Ann. Ch. **135**, 25.
5) Berl. Ber. **5**, 950.
6) Berl. Ber. **14**, 1957.

wandlung derselben in Amidonitrile und Amidosäuren gemacht haben (vergl. auch Ljubawin).

Gegenüber der Ansicht Erlenmeyer's, dass die *Bildung der Amidonitrile* aus Blausäure und Aldehydammoniaken nach Art einer Aetherification vor sich gehe, hat N. Ljubawin [1]) gezeigt, dass bei diesen Reactionen zuerst Aldehyd frei wird und zugleich Cyanammonium entsteht. Diese beiden letzteren vereinigen sich unter Abscheidung von H^2O zu Amidonitrilen, welche beim Verseifen Amidosäuren liefern. Verf. stellte durch *Einwirkung* einer wässerigen Lösung *von Cyanammonium auf Acetaldehyd* und Verseifen des Productes der Reaction durch Kochen mit Salzsäure *Alanin* (*α-Amidopropionsäure*) dar, dessen Kupfersalz, $(CH^3\text{-}CHNH^2\text{-}COO)^2 Cu+H^2O$, in feinen, dunkelblauen Prismen krystallisirt. Auf dieselbe Weise wurde *Leucin (Amidocapronsäure)* aus Valeraldehyd und Cyammonium (trocken oder in wässriger Lösung) erhalten. Bei der Darstellung des Leucins wurde die Bildung nadelförmiger Krystalle vom Schmp. 70° beobachtet; dieselben scheinen mit dem von Strecker [2]) aus Valeraldehydammoniak und CyH erhaltenen Alkaloïd $C^{18}H^{33}N^5$ identisch zu sein, denn beim Kochen mit Salzsäure zerfielen sie wie dieses in *Leucin* und Salmiak.

Durch Einwirkung von HCN auf Isoamylaldehydammoniak bildet sich zunächst *Amidoisocapronitril*, in welchem aber sehr bald Krystalle von *Imidoisocapronitril* entstehen. Beide Nitrile lassen sich durch 5-procentige Salzsäure, mit welcher sich das Imidonitril nicht vereinigt, leicht von einander trennen. Durch Verseifen mit H^2SO^4 oder HCl erhält man aus beiden Nitrilen *Amidoisocapronsäuren*. E. Erlenmeyer [3]).

Diglycol-p-Toluylamidsäure, $C^7H^7\text{-}N\begin{matrix}\diagup CH^2\text{-}COOH\\ \diagdown CH^2\text{-}COOH\end{matrix}$, entsteht in Form ihres primären p-Toluidinsalzes als Nebenproduct bei der Darstellung des *p-Toluylglycocolls* [4]) aus Toluidin und Monochloressigsäure. Die Verbindung bildet kleine Nadeln und Blättchen, ist in heissem Wasser löslich und reducirt Silbersalze. Mit Kupfersulfat gibt sie eine charakteristische, smaragdgrüne Färbung. Schmp. 118—119°. — *Kupfersalz* + H^2O, smaragdgrüne Nädelchen. — *Silbersalznitrat*, $N(C^7H^7)(CH^2COOAg)^2HNO^3$, weisse Nadeln. —

---

1) Berl. Ber. **14**, 2686; nach J. d. russ. phys. chem. Gesellsch. 1881, (1) 504.
2) Ann. Ch. **180**, 217.
3) Berl. Ber. **14**, 1868.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 248.

Diglycolphenylamidsäure, ist der Toluylverbindung sehr ähnlich; sie schmilzt bei 99°. Paul J. Meyer[1]).

Sarkosin wird im menschlichen Organismus nur zum kleinsten Theil ($^1/_5$—$^1/_6$) in *Methylhydantoïn* umgewandelt, der bei weitem grösste Theil wird unverändert wieder ausgeschieden, und eine nur minimale Menge wird zu *Methyl*harnstoff oxydirt. Die Bestimmung des Methylhydantoïns gründet sich auf die Fähigkeit desselben, Fehling'sche Lösung zu reduciren; Sarkosin, Methylhydantoïnsäure und Methylharnstoff zeigen diese Eigenschaft nicht. Das Verfahren, welches hierbei einzuschlagen ist, um vorher die übrigen reducirenden Substanzen des Harns (Harnsäure, Kreatinin, Harnfarbstoffe) zu entfernen, wird in der Abhandlung ausführlich bechrieben. J. Schiffer[2]).

E. Baumann und C. Preusse[3]) setzten Ihre Untersuchungen über *Bromphenylmercaptursäure*[4]) fort. Auf Grund neuer Analysen geben Verff. jetzt in Uebereinstimmung mit Jaffé[4]) der Säure die Formel: $C^{11}H^{12}BrSNO^3$ und beschreiben ein besseres Verfahren zur Reingewinnung dieser Verbindung aus dem Brombenzolharn. Die Säure $C^{11}H^{12}BrSNO^3$ krystallisirt in grossen, an der Luft opak werdenden Prismen vom Schmp. 152—153°. NH^4-Salz: Prismen; Ba-Salz + $2H^2O$: seidenglänzende, verfilzte Nadeln; Mg-Salz + $9H^2O$: Nadeln; die Salze der Schwermetalle sind in H^2O unlöslich. Durch Kochen mit concentrirter HCl-Säure oder verdünnter H^2SO^4 spaltet sich die Bromphenylmercaptursäure unter Aufnahme von $1H^2O$ in Essigsäure und *Bromphenylcystin*, $C^9H^{10}BrSNO^2$ (nicht $C^9H^8BrSNO^2$ wie in der älteren Mittheilung angegeben). Der Körper ist eine schwache Base und bildet selbst mit starken Säuren Salze, welche durch H^2O vollständig in Base und Säure zersetzt werden. Die ammoniakalische Lösung der Base gibt mit $CuSO^4$ einen hellblauen Niederschlag, $(C^9H^9BrSNO^2)^2Cu$. Beim Kochen mit Kali- oder Natronlauge werden sowohl Bromphenylmercaptursäure als auch Bromphenylcystin zersetzt. Als Spaltungsproducte wurden bereits früher p-*Bromphenylmercaptan*[5]) und NH^3[6]) (resp. bei Zersetzung der Mercaptursäure auch Essigsäure) nachgewiesen. Das Bromphenylmercaptan und das daraus durch Oxydation an der Luft entstehende *Disulfid* (Tafeln und Blättchen vom

---

1) Berl. Ber. **14**, 1323.
2) Z. phys. Ch. **5**, 257.
3) Z. phys. Ch. **5**, 309.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 241.
5) Hübner und Alsberg Ann. Ch. **146**, 308.
6) Aller N tritt als NH^3 aus, wie durch quantitative Versuche festgestellt wurde.

Schmp. 93°) ferner die Bromphenylmercaptursäure und das Bromphenylcystin bilden beim Erwärmen mit conc. H^2SO^4 grün gefärbte, bei weiterem Erhitzen tief indigoblau werdende Lösungen, welche durch Wasser sofort entfärbt werden. Diese Reaction scheint für diejenigen aromatischen Sulfide und Sulfhydrate, in welchen der S an den Kohlenstoff des aromatischen Kerns gebunden ist, charakteristisch zu sein. Aethylmercaptan, Sulfoharnstoffe und Phenylsenföl geben mit conc. H^2SO^4 keine Färbung. — Als drittes Spaltungsproduct des Bromphenylcystins tritt *Brenztraubensäure* auf, welche durch ihre Eigenschaften und Zersetzungen, ferner durch Ueberführung in Fink's Uvitinsäure und Böttinger's Hydruvinsäure [1]) und schliesslich durch ihr Reductionsproduct (Milchsäure) [2]) erkannt wurde. — Die Producte der Einwirkung von Na-Amalgam auf Bromphenylcystin in der Wärme sind: Phenylmercaptan, Gährungsmilchsäure, NH^3 und HBr. — Was nun die Constitution des Bromphenylcystins und des Cystins selbst betrifft, so ist (nach nicht publicirten Untersuchungen Hoppe-Seyler's) die Formel des reinen *Cystins* $C^3H^7NSO^2$ und nicht $C^3H^6NSO^2$ (nach Dewar und Gamgee) [3]); ferner tritt aller N beim Kochen mit Barytwasser als NH^3 und nicht als CH^3H^2N aus. Für die beiden erwähnten Verbindungen ergeben sich nun folgende Formeln:

$$CH^3{-}C{\begin{matrix}-S(C^6H^4Br)\\-NH^2\\-COOH\end{matrix}} \qquad CH^3{-}C{\begin{matrix}-SH\\-NH^2\\-COOH\end{matrix}}\;;$$

Bromphenylcystin. Cystin.

für die Bromphenylmercaptursäure stellen Verff. die Formel:

$$CH^3{-}C{\begin{matrix}-S(C^6H^4Br)\\-NH^2\\-CO{-}CH^2COOH\end{matrix}}$$

auf. Erhitzt man Bromphenylcystin mit Acetanhydrid auf 125—145°, so erfolgt einfach H^2O-Abspaltung, es entsteht *Bromphenylcystoïn*, $CH^3{-}C{\begin{matrix}-S(C^6H^4Br)\\-NH\\-CO\end{matrix}}$ (NH und CO verbunden), ein in blendend weissen Nadeln krystallisirender Körper vom Schmp. 152—153°. Derselbe entsteht bei gleicher Behandlung auch aus Bromphenylmercaptursäure. — Bromphenylmercaptursäure liefert bei der Behandlung mit Na-Amalgam *Phenylmercaptursäure*, welche in Tetraëdern und Octaëdern krystallisirt und bei 142—143° schmilzt;

1) Berl. Ber. 5, 956.
2) Ann. Ch. 126, 225; 127, 332.
3) Journ. of Anat. und Pysiol. 5, 142.

sie ist einbasisch, ihre Alkali- und Erdalkalisalze sind leicht löslich. Die Spaltung dieser bromfreien Säure beim Kochen mit Säuren erfolgt noch leichter als die der bromhaltigen; das hierbei entstehende *Phenylcystin*, $CH^3\text{-}C(NH^2)(SC^6H^5)COOH$, krystallisirt in glänzenden Tafeln und Blättchen, in allen Eigenschaften und Reactionen ist es resp. verhält es sich dem Bromphenylcystin ganz ähnlich. — In den Mutterlaugen, aus welchen die Bromphenylmercaptursäure abgeschieden worden war, fand sich noch eine zweite, S-, Br- und N-haltige Substanz, welche in Form langer, verfilzter Nadeln krystallisirte und nicht saurer Natur war; ihre Reindarstellung ist noch nicht gelungen. Die Ausbeute an reiner Bromphenylmercaptursäure beträgt 20—30 gr nach Verfütterung von 100 gr Brombenzol.

O. Wallach [1]) berichtet über substituirte *Oxamide*, *Foramide* und über *Diäthyloxaminsäure*. *Isodiäthyloxamid*, $\begin{array}{l}CON(C^2H^5)^2\\ |\\ CONH^2\end{array}$, aus reinem Diäthyloxaminsäureäther (Sdp. 253—254°) erhalten, bildet grosse, dicke Prismen, welche häufig eine charakteristische Zwillingsbildung zeigen und schon bei 100° sublimiren. Schmp. 126—127°; Sdp. 266—268°. Merkwürdigerweise liefert dieses unsymmetrische Amid nach der für Darstellung der Chloroxaline üblichen Methode, ganz dasselbe *Chloroxaläthylin* [2]) wie das symmetrische Amid. Führt man ferner das Isodiäthyloxamid zunächst durch Behandlung mit P^2O^5 in das *Diäthylcarbamincyanid*, $\begin{array}{l}CON(C^2H^5)^2\\ |\\ CN\end{array}$ (Sdp. 219—220°) über und behandelt dieses mit PCl^5, so erhält man ebenfalls das obige Chloroxaläthylin. Die *Platinsalze* der Basen aus symmetrischem Diäthyloxamid, aus Isodiäthyloxamid und aus Diäthylcarbamincyanid sind nach Messungen Bodewig's auch in krystallographischer Hinsicht völlig identisch; sie krystallisiren in monoklinen Prismen. Die Thatsache, dass die beiden verschiedenen Diäthyloxamide ein und dasselbe Chloroxaläthylin liefern, ist nach Verf.'s Ansicht so zu erklären, dass aus dem Isoamid durch Einwirkung von PCl^5 zunächst das Chlorid des Cyanids (s. oben) entstehe. Dieses Chlorid $CN\text{-}CCl^2N(C^2H^5)^2$ würde dann unter Umlagerung einer Chlor- und einer Aethylgruppe sich in dasselbe Imidchlorid $\begin{array}{l}CCl{=}NC^2H^5\\ |\\ CCl{=}NC^2H^5\end{array}$ umwandeln, das aus dem symmetrischen

1) Berl. Ber. 14, 735. 2) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 251.

Diäthyloxalin direct entsteht und welches unter HCl-Abspaltung in Chloroxaläthylin übergeht. — Symmetrisches *Diphenyloxamid* liefert *kein* Oxalin, dagegen erhält man aus *Aethylphenyloxamid* [1]) die Base $C^{10}H^{9}ClN^{2}$. *Monäthyl-* und *Monophenyloxamid* [1]) liefern keine Oxaline. *Triäthyloxamid*, aus Diäthyloxaminsäureäther und Aethylamin erhalten, siedet bei 257—259° und ist in Wasser löslich; aus der wässrigen Lösung wird der Körper durch Alkalien oder Potasche wieder abgeschieden. Mit PCl^{5} behandelt gibt er basische Harze und Spuren von Chloroxaläthylin, aber kein correspondirendes Oxalin. *Tetraäthyloxamid* wird weder aus Diäthyloxaminsäureäther und Diäthylamin [2]), noch durch trockne Destillation von diäthyloxaminsaurem Diäthylamin, noch durch Einwirkung von Diäthylamin auf Diäthyloxaminsäurechlorid (vergl. unten) erhalten. *Diäthyloxaminsäure* [3]) erhält man am besten durch Verseifen von Diäthyloxaminsäureäther mit frischbereiteter Na-Alkoholatlösung und Zersetzung der warmen, sehr concentrirten Lösung des Natriumsalzes durch Salzsäure. Die Säure krystallisirt in grossen monoklinen Prismen vom Schmp. 99—101° (nicht 80° wie Heintz [3]) angiebt) und liefert ein gut krystallisirendes *Diäthylaminsalz*. Unterwirft man dieses Salz in völlig wasserfreiem Zustand der trocknen Destillation, so erhält man statt des zu erwartenden Tetraäthyloxamids, Diäthylamin und *Diäthylformamid* (Sdp. 177—179°), während CO^{2} und CO entweichen. Das Diäthylamin tritt also gar nicht in Reaction, und in der That geht freie *Diäthyloxaminsäure* bei längerem Erhitzen auf etwas über 100° unter CO^{2}-entwicklung glatt in *Diäthylformamid* über: $(CO^{2}H)_CON(C^{2}H^{5})^{2} = HCON(C^{2}H^{5})^{2} + CO^{2}$. Die Gleichung: $2\,CO^{2}H_CON(C^{2}H^{5})^{2} = HCON(C^{2}H^{5})^{2} + 2CO^{2} + CO + NH(C^{2}H^{5})^{2}$ veranschaulicht eine stets stattfindende Nebenreaction. Diese Reaction ist für die Darstellung des reinen, wasserfreien Diäthylformamids sehr zu empfehlen. Was die Eigenschaften des Diäthylformamids betrifft, so kann Verf. die Angaben Linnemann's [4]) bestätigen; Er fügt hinzu, dass das Amid basische Eigenschaften besitze und ein krystallinisches, leicht lösliches *Platindoppelsalz* liefere. — Erwärmt man freie Diäthyloxaminsäure mit PCl^{5} und destillirt die unter HCl-Entwicklung flüssig gewordene Masse, so findet CO-Abspaltung statt und man erhält bei 190—195° siedendes *Diäthylcarbaminsäurechlorid*,

1) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 174; 1876, 199.
2) Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Einwirkung statt, bei 200° tritt anderweitige Zersetzung ein.
3) Ann. Ch. **127**, 53.
4) C.Bl. **1**, 139.

$Cl_CO_N(C^2H^5)^2$. Diese Verbindung zeigt alle Eigenschaften der von Michler [1]) dargestellten »*Harnstoffchloride*« und geht bei der Behandlung mit Diäthylamin in *Tetraäthylharnstoff* [2]) über. Mit Wasser zusammengebracht zersetzt sich das Chlorid in CO^2 und Diäthylaminchlorhydrat [3]). O. W. empfiehlt die beschriebene Methode allgemein zur *Darstellung* von *Harnstoffchloriden* und *tetrasubstituirten Harnstoffen*. — Lässt man PCl^5 auf Diäthyloxaminsäure bei möglichst niedriger Temperatur einwirken, so enthält die flüssige Masse das (nicht isolirbare) *Diäthyloxaminsäurechlorid*, $ClOC_CON(C^2H^5)^2$. Die mit ätherischem NH^3 behandelte Masse liefert reichliche Mengen *Isodiäthyloxamid* (Schmp. 126—127°); dagegen wirkt Diäthylamin *nicht* unter Bildung von *Tetraäthyloxamid* ein, sondern es entsteht in diesem Falle ein bei 280—290° siedender und bei 34—36° schmelzender Körper von unbekannter Constitution. — *Diäthylformamid* reagirt mit PCl^5 leicht und glatt unter Bildung des Chlorhydrats einer Base $C^{10}H^{12}ClN^2$, welche ein Pyrrolderivat zu sein scheint. Bei der Destillation zersetzt sich die Base und liefert ein Destillat, welches die charakteristische *Pyrrol*reaction (Rothfärbung eines mit HCl befeuchteten Fichtenspahns, Bildung von Pyrrolroth) zeigt. Verf. spricht zum Schlusse Seine Vermuthungen über die wahrscheinliche Constitution dieser Base aus.

Ueber das optische Drehungsvermögen des *Asparagins* und der *Asparaginsäure*, von Armand Becker [4]).

Werden die mit SO^2 gesättigten wässrigen Lösungen der Amidosäuren mit Aldehyden geschüttelt, so werden letztere unter Erwärmung reichlich aufgenommen, indem die den Aldehydodisulfiten der Alkalien und der primären Monoamine entsprechenden *Aldehydodisulfite der Amidosäuren* entstehen. Diese letzteren Verbindungen sind (im Gegensatze zu den in H^2O meist schwer löslichen ersteren) auserordentlich leicht löslich und bilden oft syrupöse Flüssigkeiten, welche im Exsiccator nur langsam erstarren. Hugo Schiff [5]) hat eine ganze Reihe dieser Verbindungen dargestellt, so z. B. Benzaldidamidobenzoësäure- und Oenantholamidobenzoësäuredisulfit, Oenantholglycocoll- und Benzaldidglycocolldisulfit, Glycosalicyl-(Helicin-)glycocoll- und Glycosalicylnatriumdisulfit, Isatinglycocoll-, Oenantholleucin- und Glycosalicylleucindisulfit. — Ferner untersuchte H. S. in Gemeinschaft mit A. Piutti die Zusam-

1) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 215.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 220.
3) Absolut reines *Diäthylaminchlorhydrat* ist *nicht zerfliesslich*. O. W.
4) Berl. Ber. **14**, 1028.
5) Ann. Ch. **210**, 123; Gazz. ch. it. **11**, 458.

mensetzung einiger, schon vor vielen Jahren bereiteter Aldehydodisulfite und constatirte deren partielle oder auch totale Zersetzung. Verf. schliesst mit einigen Betrachtungen über die Constitution der beschriebenen Verbindungen.

Durch *Einwirkung von Brom* (1 Mol.) auf *Acetamid* (2 Mol.) in alkalischer Lösung erhielt A. W. Hofmann [1]) *Methylacetylharnstoff* $CH^3NH_CO_NHC^2H^3O$, in grossen, farblosen Prismen vom Schmp. 180°. Die Verbindung ist in heissem Wasser reichlich löslich; sie entsteht gemäss der Gleichung: $2C^2H^5NO + NaBrO = C^4H^8N^2O^2 + NaBr + H^2O$, und wird beim Erhitzen mit H^2O auf 150° zersetzt: $C^4H^8N^2O^2 + 2H^2O = CO^2 + (C^2H^3O)OH + H^3N + CH^3NH^2$. Bei der trocknen Destillation wird der Methylacetylharnstoff ebenfalls leicht zersetzt. Anfangs entweichen stechend riechende Dämpfe von *Methylcyanat*, später CO^2, NH^3 und *Methylamin*, während sich ein weisses Sublimat bildet und eine farblose Flüssigkeit überdestillirt; in der Retorte bleibt eine braune, amorphe Substanz zurück. Das Sublimat giebt an kaltes H^2O kohlensaures Ammoniak und Methylamin ab, während der in kaltem H^2O unlösliche Rückstand *Trimethylcyanurat* (von Wurtz bereits beschrieben) und die aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirende, bei 222° schmelzende *Dimethylcyanursäure*, $(CH^3)^2HC^3N^3$, enthält. Die Bildung von Methylcyanat, Trimethylcyanurat und Dimethylcyanursäure wird durch die Gleichung:

$$CO\begin{cases}N(CH^3)H\\N(C^2H^3O)H\end{cases} = CH^3CNO + (C^2H^3O)H^2N \text{ oder } = HCNO + (CH^3)(C^2H^3O)HN$$

veranschaulicht. *Acetamid* (Schmp. 82—83°) [2]) und *Methylacetamid* (Schmp. 27°, Sdp. 207°, nicht ganz genau wegen Verunreinigung durch $(C^2H^3O)NH^2$) sind in dem oben erwähnten farblosen Destillat enthalten. Die letztere Verbindung erhält man synthetisch durch Erhitzen von Essigäther mit Methylamin auf 150°; auf diese Weise dargestellt schmilzt sie bei 28° und siedet constant bei 207°. — Die übrigen Producte der trockenen Destillation des Methylacetylharnstoffs (CO^2, NH^3 und CH^3H^2N) gehören offenbar der zweiten Phase der Reaction an, in welcher auch der braune, an Metallverbindungen erinnernde Rückstand gebildet wird. — Wird der Methylacetylharnstoff mit Acetanhydrid zum Sieden erhitzt, so entwickelt sich Methylcyanat und Ströme von CO^2 entweichen. Aus dem Rückstande lassen sich durch fractionirte Destillation *Methyl-*

1) Berl. Ber. 14, 2725.

2) Nicht 78—79°, wie gewöhnlich angegeben wird.

diacetamid $CH^3(C^2H^3O)^2N$ (Sdp. 192°) *Diacetamid* (Schmp. 82°) [1]) abscheiden. Ein Gemisch aus Acetamid und Diacetamid, beide für sich bei 82° schmelzend, schmilzt bei 55—60°. *Harnstoff* $(CO(NH^2)^2$, selbst liefert bei längerer Digestion mit Acetanhydrid ein Gemenge aus Acetamid und Diacetamid. — Mit conc. H^2SO^4 gelinde erwärmt, zerfällt der Methylacetylharnstoff in Essigsäure, NH^3, CH^3NH^2 und *Disulfometholsäure* [2]); mit HCl gekocht liefert derselbe Essigsäure und *Methylharnstoff* NH^2-CO-$NHCH^3$ (Schmp. 100—101°). Wird die Lösung des Methylacetylharnstoffs in conc. HNO^3 einige Minuten im Sieden erhalten, so erfolgt beim Erkalten eine reichliche Krystallisation von *Methylharnstoffnitrat*, aus welchem der Harnstoff selbst durch Behandlung mit $BaCO^3$ leicht gewonnen wird (*Darstellung von Methylharnstoff!*). Durch vorsichtiges Behandeln mit Acetanhydrid wird der Methylharnstoff in die Acetylverbindung zurückverwandelt. — Durch Einwirkung der Alkalien (trockne Destillation über NaOH) zerfällt der *Methylacetylharnstoff* glatt in CO^2, $C^2H^4O^2NH^3$ und Methylamine (zur *Darstellung von reinem Methylamin* empfehlenswerth!); die Producte der Einwirkung von siedendem Anilin sind: NH^3, CH^3NH^2, Acetanilid (Schmp. 112°) und *Diphenylharnstoff* (Schmp. 235°).

CYANVERBINDUNGEN, SENFÖLE.

Aus Seinen Versuchen über Zersetzung von *Cyanverbindungen durch Wasser* schliesst E. A. v. d. Burg [3]), dass die Methoden zur Nachweisung geringer Mengen von Blausäure, neben Ferrocyaniden, welche auf Destillation mit schwachen Säuren oder Durchleiten von CO^2 durch das Untersuchungsobject beruhen, zu verwerfen sind, weil unter diesen Umständen, namentlich bei Anwendung von Weinsäure, alle Cyanide, selbst Cyansilber und Cyanquecksilber nachweisbare Mengen von Cyanwasserstoff abgeben. (Vergl. auch E. Ludwig und J. Mauthner, diesen Bericht.)

In den Eingeweiden einer, 6 Wochen nach der Cyanvergiftung exhumirten Leiche fand E. Reichardt [4]) mit Hülfe der Berlinerblau- und Guajakkupferreaction deutlich nachweisbare Mengen von *Blausäure.*

---

1) Nach Gautier bei 59°, nach Wichelhaus (Berl. Ber. 8, 847) bei 74—75°.

2) Ann. Ch. 100, 135.

3) Berl. Ber. 14, 1012; aus Maandb. voor Natuurwetensch. 10, Nr. 7.

4) Arch. Pharm. [3] 19, 204.

Nach Ch. Brame [1]) soll sich *Blausäure* im Körper der durch dieselbe getödteten Thiere, besonders in den Geweben des Magens mindestens einen Monat lang erhalten und nach dieser Zeit noch mit Sicherheit nachweisbar sein.

Die Darstellung von *Cyaniden* der Alkali- und Erdalkalimetalle mittelst Anwendung von Stickstoffgas und Kohle bei Gegenwart von fein vertheiltem Eisen, resp. Schwefel bindenden Stoffen ist Victor Alder [2]) patentirt worden.

Th. Richters [3]) nahm ein Patent auf die Gewinnung von *Blutlaugensalz*-Ammoniak, Theer und Gas aus N-haltigen, organischen Materien.

Ueber die Zersetzung des *Quecksilber-* und *Silbercyanids*, von E. J. Maumené [4]).

Durch Einwirkung von Propionylbromid auf Cyansilber erhielt Lobry de Bruin [5]) krystallisirtes *Dipropionyldicyanid*, Schmp. 60°.

Peter Claësson hatte früher [6]) erwähnt, dass die *Rhodanessigsäure*, namentlich wasserhaltige, leicht in einen polymeren, festen Körper übergehe. Er fand nun neuerdings [7]), dass dieser feste Körper kein Polymeres der Rhodanessigsäure ist, sondern eine additionelle Verbindung dieser Säure mit Carbaminthioglycolsäure [8]), nämlich *Carboimidocarbamindithioglycolsäure*, $C\begin{cases}NH \\ SCH^2COOH \\ NHCOSNH^2COOH\end{cases}$. Die Verbindung krystallisirt aus siedendem H^2O und schmilzt bei 149° unter Zersetzung; längere Zeit mit H^2O oder verdünnter Salzsäure gekocht, liefert sie Carbaminthioglycolsäure resp. deren Spaltungsproducte: Thioglycolsäure, CO^2 und NH^3. Salze der beschriebenen Säure konnten nicht erhalten werden; man erhält statt derselben die Salze der Carbaminthioglycolsäure resp. unter CO^2- und NH^3-Entwicklung diejenigen der Thioglycolsäure.

Rhodanessigäther [9]) wird bekanntlich bei wiederholter Destillation völlig zersetzt. Aus den pechähnlichen, übelriechenden Destillationsrückständen hat Peter Claësson [10]) durch Auskochen mit Aether *Rhodanuressigäther* in farblosen, bei 81° schmelzenden

1) Arch. Pharm. [3] **19**, 225; nach Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **3**, 579.
2) Berl. Ber. **14**, 1126 D. R.P. 12351 vom 11. März 1880.
3) Berl. Ber. **14**, 1127 D. R.P. 13594 vom 18. Sept. 1880.
4) Bull. soc. chim. **35**, 597.
5) Sep.-Abdruck aus Königl. Akad. der Wissenschaften zu Amsterdam (Sitzung vom 29. April 1881).
6) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 258.
7) Berl. Ber. **14**, 731.
8) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 259.
9) Ann. Ch. **186**, 223.
10) Berl. Ber. **14**, 732.

Nadeln erhalten. Die aus denselben zu erhaltende *Rhodanuressigsäure* schmilzt bei 199,5° unter Zersetzung zu einer blutrothen Masse. Die Säure ist dreibasisch, ihre Alkalisalze sind leicht löslich, die übrigen schwer- oder unlöslich in Wasser. Neutrales Ba-Salz + $6H^2O$: kleine, kurze, fast unlösliche Prismen. Zweifachsaures Ba-Salz + $2H^2O$: Prismen. Die Rhodanuressigsäure zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter HNO^3 leicht und glatt in *Cynursäure* und *Thioglycolsäure*, erstere krystallisirt aus, letztere bleibt in der Mutterlauge. — Ausser der Rhodanuressigsäure enthalten die Destillationsrückstände noch amorphe Farbstoffe, Dithioglycolsäure und andere schwefelhaltige Producte. Das Destillat besitzt den furchtbaren Carbylamingeruch und enthält: Alkohol, Aether, CS^2, Thiodiglycolsäureäther, Rhodanacetyl, Aethylcarbylamin, Propionitril (?) und Cyansulfid (?), und Cyangas entweicht. Senfölverbindungen entstehen nicht.

Ueberlässt man ein mit HCl gesättigtes Gemisch von *Phenylsenföl* und absoluten Aethyl- oder Isobutylalkohol sich selbst, so scheiden sich unter Gasentwicklung allmählich grosse, glänzende, bei 192° schmelzende Blätter von *Anilinchlorhydrat* aus. Eine der Bildung der sog. *Imidoäther* [1]) ähnliche Reaction findet demnach nicht statt. — Sättigt man eine Mischung von Rhodanäthyl mit HCl, so erhält man nach längerem Stehen der Masse über Aetzkalk, fettglänzende, alkohollösliche Blätter von *Carbaminthiosäureäther (Isothiurethan)* $NH^2_CO_SC^2H^5$; Schmp. 102° [2]). Beim Erhitzen auf 150° im geschlossenen Gefässe zerfällt die Verbindung glatt in *Mercaptan* und *Cyanursäure*. A. Pinner [3]).

Die von Völtzkow [4]) durch Einwirkung von *Chloressigsäure* auf *Phenylsenföl* bei Abwesenheit von Alkohol oder Aether erhaltene Verbindung C^8H^8NClO ist nach den Untersuchungen von A. Claus und M. Völtzkow [5]) *Chloracetanilid*, $C^6H^5NH(CH^2ClCO)$. Analog entsteht durch Erhitzen von *Eisessig* mit *Phenylsenföl* auf 160° unter Einwirkung von H^2S, CO^2 und COS *Acetanilid* (Schmp. 113°). Versuche, das Chloracetanilid aus Anilin und dem Säureester darzustellen blieben erfolglos.

1) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 225.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 201; 202.
3) Berl. Ber. 14, 1083.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 238.
5) Berl. Ber. 14, 445.

CYANAMIDE, GUANIDINE.

Unsymmetrisches Dimethylguanidin erhält man durch Einwirkung von Dimethylammoniumchlorid auf Cyanamid. Sein Chlorhydrat krystallisirt rhombisch und ist luftbeständig; das Chloroplatinat krystallisirt triklin. Aus Monomethylamin und Jodcyan erhält man das *symmetrische Dimethylguanidin,* dessen Chlorhydrat zerfliesslich ist und dessen Chloroplatinat ebenfalls triklin krystallisirt. — Das Chlorhydrat des *unsymmetrischen Diäthylguanidins* krystallisirt monoklin, ist luftbeständig. — Aus o-Toluidinchlorhydrat und Cyanamid, lässt sich bei geeigneter Behandlung des Reactionsproductes mit KOH und CO^2 eine sehr gute Ausbeute an *o-Tolylguanidin* erhalten. E. Erlenmeyer [1]).

Trocknes *Phenylcyanamid* wirkt auf *Acetamid* ein, wenn man ein Gemisch aus molecularen Mengen beider Körper zum Sieden erhitzt. Die Reactionsmasse wird durch siedenden Alkohol erschöpft; die alkoholische Lösung scheidet auf Zusatz von conc. HCl ein ein Chlorhydrat $C^{16}H^{18}N^5Cl$ ab (gelbliche, seidenglänzende Nadeln), welches bei der Zersetzung durch die berechnete Menge Natronlauge die Base $C^{18}H^{17}N^5$ (lebhaft glänzende Nadeln vom Schmp. 232—234°) liefert. — Ausserdem scheint in dem alkoholischen Auszuge der Reactionsmasse noch eine zweite Base enthalten zu sein. Der in Alkohol unlösliche Rückstand derselben ist nur in conc. HCl löslich, also schwach basischer Natur und krystallisirt in perlmutterglänzenden, bei 292° noch nicht schmelzenden Schuppen. Franz Berger [2]).

CARBAMINSÄUREN, SULFOCARBAMINSÄUREN.

Durch Einwirkung von Chlor auf Urethan erhielt W. Schmid [3]) *Dichloräthylidenurethan* [4]), $CHCl^2CH\langle{NHCOOC^2H^5 \atop NHCOOC^2H^5}$ (Schmp. 122°). (Ausserdem entstehen nur noch HCl, NH^4Cl und CO^2.) Aethylidenurethan [5]), bis zur Sättigung mit Chlor behandelt, liefert *Monochloräthylidenurethan* [5]) (Schmp. 148°) — Wilm und Wischin [6]) gaben früher an, dass durch »Zusammenbringen« von Aldehydammoniak mit Chlorkohlensäureäther Urethan, Aldehyd und HCl

1) Berl. Ber. **14**, 1868.
2) Berl. Ber. **14**, 1256.
3) J. pr. Ch. [2] **24**, 120.
4) Ann. Ch. **88**, 92.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 274; 277.
6) Ann. Ch. **147**, 154.

entstehen. Diese Angabe ist dahin zu berichtigen, dass der Process nur beim Erwärmen in diesem Sinne verläuft. Vermeidet man dagegen jegliche Erwärmung, so erhält man *Aethylidenurethan* [1]. (Schmp. 125°) in guter Ausbeute.

Ueber die Constitution der *Sulfhydantoïne* und *Sulfurethane*, von C. Liebermann [2]). Ausführliche Abhandlung, deren wesentlicher Inhalt bereits [3]) mitgetheilt ist.

CARBAMIDE, SULFOCARBAMIDE.

Nach Angaben von E. F. Herroun [4]) entsteht *Harnstoff* neben Ammoniumcarbonat, -sulfat, -nitrat und -nitrit und einer harzigen Materie, wenn man Luft durch Ammoniaklösung und Benzol und dann über glühendes Platin (am besten Pt-Draht) leitet. Acetylen vermag das Benzol zu ersetzen, ölbildendes Gas dagegen bildet keinen Harnstoff. Der für diese Harnstoffsynthe zweckmässigste Apparat ist in der Abhandlung ausführlich beschrieben.

L. Feder und E. Voit [5]) bestätigen, dass Ammoniumcarbonat im Hundeorganismus in *Harnstoff* übergehe und theilen ferner mit, dass Ammoniumacetat sich ebenso verhalte.

Quinquoud [6]) will den *Harnstoff* durch Titration mit einer Natriumhypobromitlösung von bekanntem Gehalt bestimmen, indem Er diese Lösung allmählich zur Harnstofflösung in kleinem Ueberschuss zugefügt und letzteren durch $^1/_{10}$ Natriumarsenitlösung zurücktitrirt. Als Indicator wird Indigolösung benutzt.

Fr. Kaufmann [7]) bemerkt, dass durch Einwirkung von Diphenylamin auf Phenyläthylharnstoffchlorid, $Cl\text{-}CO\text{-}N(C^6H^5)(C^2H^5)$, derselbe *Triphenyläthylharnstoff* (Schmp. 80°) entstehe, wie durch Einwirkung von Aethylanilin auf Diphenylharnstoffchlorid, wie es die Theorie von der Gleichwerthigkeit der C-Valenzen auch verlange.

W. Michler hat im Verein mit A. Zimmermann [8]) und E. Keller [9]) durch Einwirkung von $COCl^2$ auf Amine *substituirte Harnstoffe* dargestellt. Beschrieben werden: *m-Phenylenharnstoff* (aus m-Phenylendiamin), $CO(NH)^2C^6H^4$, weisses, amorphes in allen gebräuchlichen Mitteln fast unlösliches Pulver. *Benzidinharnstoff* (aus Benzidin) $CO(NH)^2C^{12}H^8$, weisses Pulver, sublimirt beim

1) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 274; 277.
2) Ann. Ch. **207**, 121.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 276—277; 1880, 237; 238.
4) Ch. Soc. J. 1881, 471.
5) C.Bl. **12**, 8 nach Z. f. Biolog. **16**, 177.
6) Compt. rend. **93**, 82.
7) Berl. Ber. **14**, 2185.
8) Berl. Ber. **14**, 2177.
9) Berl. Ber. **14**, 2181.

Erhitzen über 300° theilweise unzersetzt. *Tetramethyldi-p-amidophenylenharnstoff*[1] (aus p-Amidodimethylanilin) $CO=(NHC^6H^4N(CH^3)^2)^2$; kleine Nadeln, Schmp. 246°; Platindoppelsalz: orangefarbiger Niederschlag. — *Triphenylguanidin* gibt mit $COCl^2$ einen Harnstoff von der Formel: $C^6H^5NC\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NC^6H^5}{\diagdown NC^6H^5}\!\!\rangle CO$ (farblose Täfelchen vom Schmp. 134°). Anilin zersetzt die Verbindung in höherer Temperatur zu Carbanilid und Triphenylguanidin; bei der trocknen Destillation zerfällt dieselbe in Anilin und Carbodiphenylimid. Aethylendiphenyldiamin liefert den *Aethylendiphenylharnstoff* (Blättchen, Schmp. 209°). Das bei der Bildung dieses Harnstoffs intermediär entstehende Chlorid schmilzt bei 167° und geht dabei ebenso wie bei der trocknen Destillation unter Entwicklung von $COCl^2$ in den Harnstoff über. *Aethylendi-p-tolylharnstoff* krystallisirt in glänzenden, bei 228° schmelzenden Nadeln. Auch das intermediäre Chlorid, aus welchem der Harnstoff entsteht, konnte isolirt werden; es ist sehr veränderlich und schmilzt bei 155°.

A. Drigin[2]) beschreibt ein *Chinin-Harnstoffchlorhydrat*, $[C^{20}H^{24}N^2O^2HCl + CH^4N^2O \cdot HCl] + 5H^2O$, welches leicht in untereinander verwachsenen, rhombischen Prismen krystallisirt und bei 107—108° schmilzt. Es kann zur vollständigen *Trennung* von *Chinin* und *Cinchonin* dienen, da das Doppelsalz des letzteren mit Harnstoff nur sehr schwierig krystallisirt.

Bei der Darstellung von *Biuret* erhielt J. Herzig[3]) wiederholt als erste Krystallisationsfraction wasserfreie Krystalle, welche Verf. anfänglich als cyanursauren Harnstoff ansah. Eine nähere Untersuchung des fraglichen Körpers, sowie der Vergleich mit dem aus den beiden Componenten dargestellten cyansaurem Harnstoff ergaben das Resultat, dass diess nicht der Fall sei, der Körper ist vielmehr *cyansaures Biuret*. — Bemerkenswerth ist ferner noch, dass NaOBr-Lösung immer nur ²/₃ des gesammten Stickstoffs aus dem Biuret in Freiheit setzt, so dass der Schluss gerechtfertigt erscheint: der Stickstoff der Imidgruppe werde bei dieser Reaction überhaupt nicht angegriffen.

W. Will[4]) studirte die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf *Sulfoharnstoffe*. Sulfocarbanilid reagirt mit $COCl^2$ (in Benzol gelöst) leicht unter starker HCl-Entwicklung, es entsteht *Carbonyl-*

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 272.
2) Berl. Ber. 14, 2069 nach J. d. russ. phys. chim. Gesellsch. 1881, (1) 32.
3) Wien. Anz. 1881, 151; Wien. Monatsh. 2, 410.
4) Berl. Ber. 14, 1485.

sulfocarbanilid, $C{\scriptstyle\overset{NC^6H^5}{\underset{S-C=O}{=NC^6H^5}}}$. Der Körper bildet glasglänzende Prismen (Schmp. 87°) und zersetzt sich beim Kochen mit H^2O, HCl, oder NaOH in alkoholischer Lösung in Carbanilid (Schmp. 237°) CO^2 und H^2S. Alkoholisches NH^3 zersetzt die Verbindung zu Sulfocarbanilid (Schmp. 147°) und Harnstoff; bei Einwirkung von Anilin entsteht glatt Carbanilid und Sulfocarbanilid. Wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt, geht die Verbindung unter COS-Abspaltung in *Carbodiphenylid* (Sdp. 230°) über. — Ganz analog erhält man *Carbonylsulfocarbtoluid* (seideglänzende Nadeln; Schmp. 116°). Beim Erhitzen gibt diese Verbindung das bei 60° schmelzende, in dicken Prismen krystallisirende *Carboditolylimid*, welches beim Erwärmen mit H^2O, HCl, oder NaOH leicht in Ditolylharnstoff übergeht. Mit Anilin erwärmt liefert das Imid *Phenylditolylguanidin.* — Die Einwirkung von *Jodmethyl* auf *Sulfocarbanilid* vollzieht sich ganz so, wie dies bereits von Claus[1]) und Bernthsen-Klinger[2]) für ähnliche Fälle beschrieben worden ist. Es entsteht eine schöne krystallisirende Base, $C{\scriptstyle\overset{NC^6H^5}{\underset{S-CH^3}{-NHC^6H^5}}}$ vom Schmp. 110°, welche bei der trocknen Destillation Mercaptan und Carbodiphenylimid liefert. Die durch Einwirkung von Jodäthyl zu erhaltende *Aethylverbindung* schmilzt bei 79°. *Aethylenbromid* vereinigt sich ebenfalls mit Sulfocarbanilid, indem sich zunächst die Masse verflüssigt und dann plötzlich HBr-Abspaltung stattfindet. Das entstandene Product, *Hydrosulfodiphenylhydantoïn*, $C{\scriptstyle\overset{NC^6H^5}{\underset{S-CH^2-CH^2}{-NC^6H^5}}}$, bildet prachtvoll irisirende Blättchen vom Schmp. 136°, ist unzersetzt flüchtig und wird durch HCl bei 200° zersetzt. — Auch B. Rathke[3]) hat durch Einwirkung von Jodäthyl oder Bromäthyl die *Aethylverbindung des Sulfocarbanilids*, $C{\scriptstyle\overset{NC^6H^5}{\underset{S-C^2H^5}{-NHC^6H^5}}}$, erhalten. Nach Seinen Beobachtungen krystallisirt diese Base in farblosen Nadeln vom Schmp. 73° (nach Will 79°). Das Chlorhydrat ist leicht löslich und wird leicht in wasserfreien, grossen Krystallen erhalten. Das Brom- und das Jodhydrat sind schwerlöslich; letz-

1) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 287; 1875, 225.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1878, 269; 1879, 251.
3) Berl. Ber. **14**, 1774.

teres enthält 1 Mol. H^2O und geht, besonders beim Erwärmen in ein Polyjodid über. Das Platindoppelsalz ist fast unlöslich in H^2O und nach der Formel $(C^{15}H^{16}N^2SHCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$ zusammengesetzt. Alkoholisches NH^3 zersetzt die Base beim Erhitzen auf 120° unter Bildung von Diphenylguanidin und Mercaptan; alkoholisches Kali bewirkt Zersetzung in Carbanilid und Kaliummercaptid. — Durch Einwirkung von Cl oder Br auf eine wässrige Lösung des Chlor- resp. Bromhydrats der Base wird die $S_C^2H^5$-Gruppe herausgenommen, und es entstehen chlor- oder bromhaltige Producte. — Schliesslich bespricht Verf. die *Constitution des Schwefelharnstoffs;* Er gibt der unsymmetrischen Formel $C\begin{matrix}{=NH}\\{-SH}\\{-NH^2}\end{matrix}$ den Vorzug.

Bei Gelegenheit der Trennung der Aethylbasen nach der Hofmann'schen Senfölreaction fand M. Grodzki [1]) in den nicht flüchtigen Rückständen *Triäthylsulfoharnstoff.* Derselbe entsteht durch Einwirkung von Aethylsenföl auf Diäthylamin, schmilzt bei 16° und destillirt im Vacuum unzersetzt, unter gewöhnlichem Druck dagegen unter geringer Zersetzung bei 205° (uncorr.). Dieser Harnstoff ist sehr beständig; mit P^2O^5 erhitzt liefert er Aethylsenföl, schmelzendes Kali spaltet Mono- und Diäthylamin ab. — Durch Einwirkung von Aethylamin auf Aethylsenföl erhält man den bereits von A. W. Hofmann [2]) beschriebenen symm. *Diäthylsulfoharnstoff.* Versuche diäthylthiocarbaminthiosaures (diäthylsulfocarbaminsaures) Diäthylamin durch Erhitzen in Tetraäthylsulfoharnstoff überzuführen, missglückten, da dieses Salz fast unzersetzt destillirt. Metalloxyde vermögen dasselbe nicht zu entschwefeln, dagegen wirkt Jod leicht ein, und zwar unter Bildung von *Tetraäthylthiuramdisulfür,* $S^2\begin{matrix}{CS_N(C^2H^5)^2}\\{CS_N(C^2H^5)^2}\end{matrix}$; farblose, gut ausgebildete Krystalle vom Schmp. 70°..— *Tetraäthylsulfoharnstoff* wird durch Einwirkung von Jodäthyl auf Triäthylsulfoharnstoff erhalten. Der Harnstoff bildet eine farblose, flüchtige bei 116° (uncorr.) siedende Flüssigkeit und ist eine beständige, starke Base, welche Lackmus bläut und NH^3 aus dessen Salzen austreibt. Mit P^2O^5 liefert die Verbindung kein Senföl. Natronlauge und rauchende HNO^3 verändern dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur nicht, letztere wirkt auch beim Erhitzen im geschlossenen Rohr nur unvollständig ein; schmelzendes Kali dagegen spaltet Diäthylamin ab. Durch Metall-

1) Berl. Ber. 14, 2754. 2) Berl. Ber. 1, 26.

oxyde kann der tetrasubstituirte Sulfoharnstoff *nicht* entschwefelt werden.

Phenylguanylsulfoharnstoff [1]) erhält man nach Angabe E. Bamberger's [2]) in guter Ausbeute, wenn man Guanidincarbonat und Phenylsenföl nicht trocken, sondern bei Gegenwart von absolutem Alkohol aufeinander wirken lässt. Enthält der Alkohol Wasser, so entsteht zugleich unter CO^2- und H^2S-Entwicklung auch *Sulfocarbanilid,* dessen Schmp. Verf. (entgegen den älteren Angaben 140°, resp. 144—145°) bei 153° fand. Alkohol von unter 68% bewirkt *ausschliessliche* Bildung von Sulfocarbanilid. — Ganz dasselbe Resultat (d. h. ausschliessliche Bildung von Sulfocarbanilid erzielt man beim Erhitzen von Phenylsenföl mit Wasser und Guanidincarbanat $2SCNC^6H^5 + 2H^2O = CO^2 + H^2S + C^6H^5NH_CS_NHC^6H^5$. Das Guanidincarbonat bleibt hier völlig intact, insofern Zersetzung desselben nur durch secundäre Reactionen bewirkt wird. Verf. bespricht im Anschluss hieran die Rolle, welche das Guanidincarbonat bei diesem Prozesse spielt und theilt ferner mit, dass *Phenylsenföl* sich mit kochendem Wasser bei Gegenwart von Alkalien quantitativ in *Sulfocarbanilid*, CO^2 und HS zersetzt. — Nach einer weiteren (vorläufigen) Mittheilung F. B.'s [3]) entstehen beim Kochen von Phenylsenföl mit Alkohol und Säureamiden prachtvoll krystallisirende Verbindungen, über welche später nähere Mittheilungen folgen sollen.

R. Andreasch [4]) hat gezeigt, dass sich die von Ihm aufgefundene Synthese [5]) auch auf *substituirte Sulfhydanloïne* anwenden lasse. So erhält man *Phenylsulfhydantoïn* [6]), $(NH)=C\begin{matrix} \diagup S\text{———}CH^2 \\ \diagdown N(C^6H^5)_CO \end{matrix}$ (Schmp. 178°). wenn man die gemischten alkoholischen Lösungen von Phenylcyanamid und Thioglycolsäure auf dem Wasserbade eindampft. — *Allylsulfhydantoïn,* sowohl auf die gewöhnliche Weise aus Monochloressigsäure und Allylsulfoharnstoff (Thiosinamin), als auch durch Einwirkung von Allylcyanamid auf Thioglycolsäure erhalten, bildet amorphe Krusten oder krystalline, warzenähnliche Gebilde. Sein *Chlorhydrat,* welche bei der Darstellung aus Monochloressigsäure direct erhalten wird, krystallisirt in Form von schmalen, sternförmig gruppirten Prismen; um daraus das freie Sulfhydantoïn zu gewinnen, behandelt man es am besten mit Silber-

1) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 246.
2) Berl. Ber. **14,** 2638.
3) Berl. Ber. **14,** 2651.
4) Wien. Anz. 1881, 252; Wien. Monatsh. **2,** 775.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 236.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 271.

oxyd. Beim längeren Kochen mit wässriger Salzsäure zerfällt das Allylsulfhydantoïn in Salmiak und sogenannte *Senfölessigsäure*,

$$C\begin{matrix}\nearrow O \\ -S\text{———}CH^2 \\ \searrow N(C^3H^5)-CO\end{matrix}.$$

HARNSÄURE.

Ueber die Bildung der *Harnsäure* im Organismus des Huhns. Woldemar von Schröder [1]).

Ueber ein normales Vorkommen von *Harnsäure* in pathologischen Secretionen und dem menstruellen Blute berichtet Boucheron [2])

Ein Verfahren zur raschen Bestimmung der *Harnsäre* wurde von Petit [3]) beschrieben.

Um *Harnsäure* quantitativ zu bestimmen, verfährt man nach E. Ludwig [4]) in der Weise, dass man den Harn mit einer Mischung von Silberlösung und Magnesiamixtur fällt, dem alle Harnsäure und P^2O^5 enthaltenden Niederschlag durch Digestion mit Schwefelkalium die Harnsäure entzieht und aus der so erhaltenen Lösung von harnsaurem Kalium die Säure durch HCl abscheidet.

Methylthioparabansäure erhielt Rud. Andreasch [5]) durch anhaltendes Einleiten von Cyangas in eine alkoholische Lösung von Methylthioharnstoff (Schmp. 118°) und Verseifen des entstandenen (nicht isolirten) Cyanids durch Salzsäure. Die Methylthioparabansäure, $CS\begin{matrix}\diagup N(CH^3)-CO \\ \diagdown NH\text{----}CO\end{matrix}$, schmilzt bei 105° und sublimirt fast unzersetzt; sie wird durch $AgNO^3$ entschwefelt und geht dadurch in *Methylparabansäure*, $CO\begin{matrix}\diagup N(CH^3)-CO \\ \diagdown NH\text{——}CO\end{matrix}$ (kurze, farblose, sternartig gruppirte Säulchen vom Schmp. 149°) über. Ganz analog wird *Dimethylthioparabansäure* (*Tiocholestrophan*) aus symmetrischem Dimethylharnstoff erhalten; gelbe, dünne, monokline, fast unzersetzt sublimirbare Täfelchen vom Schmp. 112,5°. Mit kohlensaurem Baryt und Wasser gekocht zerfällt die Verbindung in Dimethyloxamid, CO^2 und H^2S; Silbernitrat entschwefelt dieselbe unter

1) Inaug.-Dissert. Tübingen. Leipzig 1880.
2) Compt. rend. **93**, 391.
3) Arch. Pharm. [3] **19**, 223 nach Journ. de Pharm. et d. Chim. [5] **3**, 533.
4) Wien. Anz. 1881, 92.
5) Berl. Ber. **14**, 1447.

Bildung von *Dimethylparabansäure (Cholestrophan).* Letztere Verbindung schmilzt bei 105° und krystallisirt in grossen, rhombenähnlichen Tafeln. — Versetzt man Parabansäure mit etwas Bleizucker und fügt etwas NH^3 hinzu, so scheidet sich basisch oxalsaures Blei ab. Erwärmt man ferner eine wässrige, mit $CaCl^2$ und etwas NH^3 versetzte Lösung von Parabansäure, so entsteht ein reichlicher Niederschlag von Calciumoxalat. Letztere Reaction ist allen Parabansäuren gemeinschaftlich und sehr empfindlich. (Vergl. auch Maly und Hinteregger).

M. Conrad und M. Guthzeit [1]) wiesen nach, dass in der *Barbitursäure*, $CO\langle{NH_CO \atop NH_CO}\rangle CH^2$, die beiden H-Atome der CH^2-Gruppe leichter beweglich sind, als die an N gebundenen. Behandelt man nämlich das durch Zusatz von $AgNO^3$ zu einer mit NH^3 neutralisirten Barbitursäurelösung erhalten, amorphe, weisse Silbersalz ($C^4H^2Ag^2N^2O^3$) mit Jodmethyl, so entsteht unter heftiger Reaction eine von der Mulder'schen [2]) verschiedene *Dimethylbarbitursäure*, $CO\langle{NH_CO \atop NH_CO}\rangle C(CH^3)^2$, welche in weissen, sublimirbaren Blättchen krystallisirt und beim Zersetzen mit concentrirter Kalilauge *Dimethylmalonsäure* [3]) liefert. Diese letztere Säure sublimirt bei 120° und schmilzt bei 185° unter Abgabe von CO^2 und Isobuttersäure.

E. Mulder [4]) berichtet über das Product der Einwirkung von Brom auf *Urmanil.* Der hierbei entstehende Körper ist wahrscheinlich *Monobromamidobarbitursäure,* $\langle{NH_CO \atop NH_CO}\rangle CH_NHBr$. Die Verbindung ist in allen gebräuchlichen Mitteln unlöslich und sublimirt auch nicht; Anilin und Ammoniak wirken auf dieselbe unter Bildung purpurrother Massen heftig ein.

In den Knospen der Platanen fanden E. Schulze und J. Barbieri [5]) *Allantoïn*, welches durch Schmelzpunkts- und Löslichkeitsbestimmung, durch sein Verhalten gegen Hg-solution und ammoniakalische Silberlösung, so wie durch seine mit Hülfe von Barytwasser und HJ-Säure erhaltenen Spaltungsproducte [6]) als solches erkannt wurde.

Ueber das *Pyroxanthin,* von H. B. Hill [7]). Bereits berichtet [8]).

1) Berl. Ber. **14**, 1643.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 280.
3) Vergl. Thorne, diesen Bericht.
4) Berl. Ber. **14**, 1060.
5) Berl. Ber. **14**, 1602; 1834.
6) Baeyer; Ann. Ch. **180**, 163.
7) Amer. Ch. J. **3**, 332.
8) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 220; vgl. auch ibid. 1877, 135.

R. Maly und F. Hinteregger [1]) untersuchten die *Oxydationsproducte des Caffeïns und Theobromins.* Wird Caffeïn (1 Mol.) mit Chromsäuremischung (für 3 At. O) gekocht, so wird es vollständig oxydirt. Aus dem Reactionsproduct erhält man theils in Form fester Krystallmassen, theils durch Ausschütteln mit Aether *Cholestrophan* [2]) *(Dimethylparabansäure)* Ausbeute ca 40%. Der Körper krystallisirt in grossen Tafeln oder Blättern, schmilzt bei 145° und ist in heissem Wasser sehr leicht löslich. Durch Alkalien wird das Cholestrophan schon in gelinder Wärme quantitativ in *Oxalsäure* und symmetrischen *Dimethylharnstoff* gespalten. — *Theobromin* wird unter den obigen Umständen zu *Monomethylparabansäure* [3]) oxydirt (Ausbeute 39%). Die Säure ist in heissem Wasser leicht löslich, mit H^2O-Dämpfen nicht flüchtig und krystallisirt in rhombischen Säulen oder Nadeln vom Schmp. 148°. Sie sublimirt unzersetzt und liefert beim Erwärmen mit Natronlauge *Oxalsäure* und *Monomethylharnstoff.* — Da sich die Homologie von Caffeïn und Thebromin in diesen beiden Parabansäuren wiederfindet, so war zu erwarten, dass die übrigen Oxydationsproducte beider Körper dieselben seien, was denn in der That auch der Fall ist. Es sind folgende NH^3, H^2NCH^3 und CO^2 [4]), so dass sich für die beiden Oxydationsprozesse folgende Gleichungen aufstellen lassen:

Caffeïn: $C^8H^{10}N^4O^2 + 3O + 2H^2O = C^5H^6N^2O^3 + 2CO^2 + CH^5N + NH^3$

Theobromin: $C^7H^8N^4O^2 + 3O + 3H^2O = C^4H^4N^2O^3 + 2CO^2 + CH^5N + NH^3$. Das Cholestrophan und die Methylparabansäure, welche sich durch Ausschütteln mit Aether nicht völlig aus der Chromlauge entfernen lassen, geben bei der weiteren Verarbeitung derselben zur Entstehung einiger secundärer Producte, *Methyloxaminsäure* und *Dimethylharnstoff*, Veranlassung. Die Bildung derselben erfolgt durch successive Einwirkung des zur Fällung der H^2SO^4 und des Cr^2O^3 angewandten $BaCO^3$ und des im Kaliumchromat vorhandenen K^2CO^3 (!). Behandelt man nämlich das Cholestrophan mit geschlemmtem $BaCO^3$, so geht es in *Dimethyloxamid* über, welches seinerseits durch die Einwirkung von K^2CO^3 (oder Barytwasser) *Methyloxaminsäure* liefert. Das *Barium*salz dieser letzteren Säure krystallisirt in kleinen, glasglänzenden, monoklinen Pyramiden (Oktaëdern) Krystallmessung von Rumpf).

1) Berl. Ber. **14**, 723, 893; Wien. Anz. 1881, 17; 38. Wien. Monatsh. **2**, 87, 126.
2) Ann. Ch. **69**, 120.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 219.
4) Die CO^2 wurde quantitativ bestimmt.

REIHE DER AROMATISCHEN VERBINDUNGEN.

ALLGEMEINES.

W. Ramsay [1]) stellte die beobachteten und berechneten Werthe der Molecularvolumina einiger *Benzol-, Naphtalin-, Anthracen-* und *Phenanthren*verbindungen tabellarisch zusammen. Legt man den Berechnungen die Kopp'schen Werthe (H = 5,5; C = 11; O = 7,8 und 12,2) zu Grunde, so ergibt sich für die Benzolreihe eine mittlere Differenz der Beobachtung und Berechnung von 3,26 (für Verf.'s) oder 3,54 (für Kopp's [2]) Versuche), für die Naphtalinreihe eine solche von 9,9, für Phenanthren von 12,3 und für Anthracen von 13,3 Einheiten. Verf. glaubt deshalb in den aromatischen Verbindungen eine Condensation annehmen zu dürfen und zwar letztere proportional der Anzahl der C-Atome überhaupt oder aber der Anzahl der reactionsfähigen Valenzen derselben.

G. Goldschmidt und M. v. Schmidt [3]) ermittelten die Zusammensetzung des sog. »Stuppfettes«. Die Trennung der einzelnen Bestandtheile wurde z. Th. vorläufig durch fractionirte Krystallisation des Stuppfettes aus Alkohol und Benzol, besonders aber durch fractionirte Krystallisation der aus den einzelnen Rohfractionen dargestellten Pikrinsäureverbindungen bewirkt. Es wurden 32 Kgr Stuppfett verarbeitet und ca 1500 Fractionen untersucht. Neben wenig Hg und andern mineralischen Stoffen wurden folgende Verbindungen gefunden und isolirt:

Chrysen	Phenanthren (45 %)	Methylnaphtalin
Pyren (20 %)	Diphenyl	Aethylnaphtalin
Idryl (12 %)	Acenaphten	Diphenylenoxyd
Anthracen	Naphtalin (3 %)	Chinolin

Ausser den 4 in grösseren Mengen sich findenden Kohlenwasserstoffen, treten die übrigen Verbindungen nur in Bruchtheilen von Procenten (0,5—0,003 %) auf.

V. Merz und W. Weith [4]) haben Ihre Methode der *Darstellung* von *Aminen* aus *Phenolen* [5]) und Alkoholen weiter ausgearbeitet. Erhitzt man β-*Naphtol* mit überschüssigem *Ammonacetat* (Mischung von Salmiak und Natriumacetat) auf 270—280°, so ent-

1) Ch. Soc. J. 1881, 63.
2) Vergl. Kopp, Ann. Ch. **96**.
3) Wien. Anz. 1881, 2; Wien. Monatsh. **2**, 1.
4) Berl. Ber. **14**, 2343.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 252; 456.

steht neben β-*Acetnaphtalid* und freiem β-*Naphtylamin* nur wenig β-*Dinaphtylamin*. Die Acetverbindung ist durch verdünnte, siedende H^2SO^4 oder HCl leicht zerlegbar. Ausbeute 70 % primäres und 15 % secundäres Amin. Eine Mischung von Zn-acetat und Salmiak wirkt nicht so gut; es entsteht mehr secundäre Base. *Acetamid* wirkt ganz wie Ammonacetat. *α-Naphtylamin* wird auf dieselbe Weise dargestellt, jedoch ist die Ausbeute etwas geringer. — Erhitzt man β-*Naphtol* mit wasserhaltigem *Chlorcalciumammoniak* 8—10 Stunden lang auf 280—300°, so entsteht sehr viel primäres und nur wenig secundäres Amin; bei der Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen geht fast reines β-Naphtylamin über. (Ausbeute 70—75 % primäres und 12—15 % secundäres Amin). Bei Anwendung von wasserfreiem Chlorcalciumammoniak entsteht mehr β-Dinaphtylamin. Letzterer Körper entsteht auch durch Erhitzen des primären Amins mit $CaCl^2$ allein und lässt sich in beliebiger Menge aus β-Naphtol und Chlorzinkammoniak durch 8—10-stündiges Erhitzen auf 280—300° darstellen (vgl. auch die Patentbeschreibung der bad. Soda- und Anilinfabrik). *α- und β-Naphtylamin*, *p-Tolyl-α- und β-Naphtylamin* werden auf ähnliche Weise aus den Naphtolen und den resp. Chlorcalciumaminen erhalten. Das p-Tolyl-β-Naphtylamin krystallisirt in glänzenden Blättchen vom Schmp. 102—103° und destillirt unzersetzt. *Phenyl-p-Tolylamin*, aus Phenol und $ZnCl^2$-p-Toluidin oder aus p-Kresol und $CaCl^2$-Anilin oder aus p-Kresol, Anilin und $SbCl^3$ erhalten, ist mit dem bereits von Hofmann beschriebenen identisch (Schmp. 87°). — *p-Toluidin* aus p-Kresol und Chlorzinkammoniak zeigt den Schmp. 45°; Acetylverbindung Schmp. 147°. Als Nebenproduct entsteht hierbei *Tri-p-tolylamin* (?) Schmp. 165°, welches auch aus p-Kresol und $ZnCl^2$-p-Toluidin erhalten wird. Resorcin liefert mit $CaCl^2$-Anilin *m-Oxydiphenylamin*, $HN(C^6H^5)(C^6H^4OH)$; Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 81,5—82°. Leitet man den Dampf dieses Körpers über erhitzten Zinkstaub, so entsteht viel Diphenylamin. Bezüglich der Einwirkung von $ZnCl^2$-Anilin und $ZnCl^2$-Ammoniak auf Amylalkohol, vergl. diesen Bericht pag. 207.

Ein neues *Diazotirungsverfahren*, welches Fr. Grässler [1]) sich patentiren liess, beruht auf der Anwendung von Ammoniumnitrit (oder $NaNO^2$ und Salmiak oder ein sonstiges Ammonsalz). Das Verfahren gestattet, die Farben auf der Faser selbst nach den in der Praxis üblichen Methoden zu entwickeln und zu fixiren; es

1) Berl. Ber. 14, 2079; D. R.P. 14950 vom 28. Novbr. 1880.

16*

hat ferner den Vortheil, dass keine freie Säure zur Zersetzung des Nitrits nöthig ist.

Lässt man NO^2 durch gekühltes *Benzol* streichen, so entstehen unter Entwicklung von Stickoxydul (?): Nitrobenzol, Oxalsäure und Pikrinsäure. Dieselben Körper entstehen beim Durchleiten von NO^2 durch siedendes Benzol, ausserdem entsteht noch eine Verbindung C^6H^4O (Schmp. 205 oder? 215°) [1]) und ein noch nicht analysirter Körper. *Naphtalin* liefert in der Wärme Nitronaphtalin, α- und β-Dinitronaphtalin, *Tetraoxynaphtalin*, $C^{10}H^8O^4$ und *Naphtodichinon* $C^{10}H^4O^4$. Aus *Cymol* entstehen Oxalsäure, p-Toluylsäure und (vermuthlich) α-Nitrocymol. *Toluol* gibt bei Einwirkung von NO^2: Oxalsäure und eine *neue* (die fünfte) *Dioxybenzoësäure*. Dieselbe krystallisirt in durchsichtigen, farblosen Blättchen, ist in siedendem Wasser leicht löslich und sublimirt bei 170° ohne zu schmelzen. Sie färbt sich mit $FeCl^3$ nicht und enthält kein Krystallwasser; ihr Silbersalz ist ebenfalls wasserfrei. Ausserdem entstehen noch o-Nitrotoluol, Benzoësäure und ein neues *Dinitroorcin*, $C^6H(CH^3)(NO^2)^2(OH)^2$; Schmp. 109—110°, goldgelbe Nadeln. Mit Baryt bildet der neue Körper nur ein neutrales Salz, mit p-Toluidin das in gelbrothen Nadeln krystallisirende Salz $C^7H^9NC^7H^6(NO^2)^2O^2$. — *Xylol* ergibt bei ähnlicher Behandlung Oxalsäure, o-Nitroxylol, p-Toluylsäure und Phtalsäure. — *Phenol* wird lebhaft angegriffen und liefert Pikrinsäure, *Anthracen* wird leicht zu Anthrachinon oxydirt (aus 50 gr Anthracen 58 gr Chinon), während *Anilin*, *o-Toluidin*, *Xylidin* und *Kresol* geradezu verkohlt werden; nur Anilin scheint ein neues Nitroderivat (Schmp. 123°) zu liefern. Der charakteristische Unterschied zwischen NO^2 und HNO^3 hinsichtlich ihrer Einwirkung auf aromat. Substanzen besteht also darin, dass durch NO^2 besonders leicht die Bildung von Hydroxylderivaten bewirkt wird, während dem gegenüber HNO^3 hauptsächlich nitrirend wirkt. Albert R. Leeds [2]).

Eine übersichtliche Zusammenstellung der in den beiden letzten Jahren patentirten neuen *Farbstoffe* findet sich in Dingl. pol. J. **242**, 60—63; 375—383. (Vergl. auch die Referate in diesem Bericht.)

In einer kleinen gelegentlich der Pariser elektro-technischen Ausstellung erschienenen Schrift (Mühlhausen, 1881) gibt F. Gop-

1) Im Referate Berl. Ber. **13**, 1993 steht 215°; in einer Note Berl. Ber. **14**, 482 ist ohne weitere Bemerkung 205 angegeben. Ref.

2) Berl. Ber. **13**, 1993 nach Journ. amer. chem. soc. II, 277; Berl. Ber. **14**, 482.

pelsröder einen historischen Bericht über »die ersten Resultate Seiner Studien über die *Bildung von Farbstoffen auf electrochemischem Wege*«. In früheren Berichten [1]) ist das Wesentlichste bereits mitgetheilt worden; die Abhandlung enthält ferner noch eine durch Figuren erläuterte Beschreibung der Apparate und eine Aufzählung von 71 Farbstoffproben und von 36 gefärbten Seideproben, welche Verf. nach Seiner Methode dargestellt resp. gefärbt hat.

M. Salzmann und F. Krüger [2]) stellen *rothe* und *violette Farbstoffe* dar durch Erhitzen von aromatischen *Aminen* mit *Chlorpikrin* auf 110—120°. Es entstehen dabei wasserlösliche rothe und spirituslösliche violette Farbstoffe. Ein Gemenge von Dimethylanilin und Benzaldehyd mit Chlorpikrin erhitzt, liefert *violette* und *grüne* Farbstoffe, welche durch fractionirte Fällung aus essigsaurer Lösung getrennt werden können.

KOHLENWASSERSTOFFE UND PHENOLE.

ALLGEMEINES.

Allgemeines. Nach Mittheilungen von W. Rudnew [3]) enthält der **Petroleumgastheer** Benzol, Toluol, Naphtalin und eine bedeutende Menge Anthracen, dagegen nur Spuren von Phenolen.

Nach O Jacobsen's [4]) sorgfältigen Untersuchungen lässt sich der Verlauf der *Methylirung des Benzols* mittelst Chlormethyl und Aluminiumchlorid durch folgendes Schema ausdrücken [5]).

Toluol — *o-Xylol* — *Pseudocumol.* *Durol* (mit Isomeren?)
Toluol — p-Xylol — *Pseudocumol.*
Toluol — m-Xylol — *Pseudocumol.* / Mesitylen. Isodurol
Durol / Isodurol — Penta- und Hexamethylbenzol.

Darnach sind die Angaben Ador und Rilliet's [6]) theilweise zu berichtigen. — Bezüglich der *käuflichen Xylole* bemerkt O. J., dass er zwei Proben verarbeitete, welche nur Spuren von *p-Xylol*, dafür aber 20—25 % *o-Xylol* enthielten.

A. Étard [7]) hat eine sehr ausführliche Abhandlung über die **oxydirende Wirkung der Chlorochromsäure** (des Chromylchlorid's)

1) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 280; 1876, 223; 244; 247. 1877, 278; 474.
2) Berl. Ber. **14**, 123; D. R.P. 12096 vom 17. März 1880.
3) Dingl. pol. J. **239**, 72.
4) Berl. Ber. **14**, 2624.
5) Die Namen der Hauptproducte sind *cursiv* gedruckt.
6) Jahresb. f. r. Ch. 1878, 277; 1879, 333.
7) Ann. chim. phys. [5] **22**, 218—286.

auf org. Verbindungen veröffentlicht. Dem in früheren Berichten[1]) Mitgetheilten ist Folgendes nachzutragen: Zur *Darstellung des* Cr^2OCl^2 empfiehlt es sich, an Stelle der conc. H^2SO^4 Pyroschwefelsäure ($H^2S^2O^7$) anzuwenden; man erhält 70 % der theoretischen Ausbeute. — *m-Xylol* (mit etwas o-Xylol gemischt) gab bei der Oxydation mit CrO^2Cl^2 *m-Methylbenzaldehyd* (Sdp. 198°); *Aethylbenzol* lieferte *Phenylacetaldehyd.* Obwohl letzterer Aldehyd sich nur sehr schwierig an der Luft oxydirt und durch CrO^3 in Benzoësäure übergeführt wurde, so glaubt Verf. die Verbindung ihres niederen Schmp.'s und Sdp.'s wegen als Aldehyd und nicht als Acetophenon ansprechen zu müssen. — Auf diese Weise wurde eine Reihe von Aldehyden durch directe Oxydation aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen dargestellt: *Phenylpropionaldehyd* (Sdp. 208°); *Aethylphenylacetaldehyd* (Sdp. gegen 220°); *Isocuminaldehyd* (Schmp. 80°, Sdp. 220°, aus Terpentinölcymol), *Isocuminsäure* (Schmp. 51°, Sdp. 116—117°, aus dem Aldehyd). Cymol, durch die H^2SO^4-Reaction aus französischem Terpentinöl erhalten, lieferte *Terecuminaldehyd* (Sdp. 219—220°); dieser Aldehyd gibt beim Schmelzen mit Kalihydrat p-Toluylsäure (Schmp. 176°). Aus seinen Versuchen zieht Verf. folgende Schlüsse: 1) Durch Oxydation mit CrO^2Cl^2 lassen sich verschiedene Kohlenwasserstoffe von bekannter Constitution leicht in Aldehyde umwandeln. 2) Die Homologen des Benzols bilden Additionsproducte mit 2 Mol. CrO^2Cl^2 und zwar lagern sich dieselben immer nur an *einer* CH^3*-Gruppe* an: $X\text{-}CH\begin{smallmatrix}/OCrCl^2OH \\ \backslash OCrCl^2OH\end{smallmatrix}$. 3) Die so entstandenen Verbindungen werden durch H^2O zersetzt; die Zersetzungsproducte sind ein Aldehyd, CrO^3 und $CrCl^3$.

Durch *Einwirkung* von **Phosgengas auf Diazoämidokörper** in Benzollösung entstehen nach A. Sarauw[2]) symmetrische *diazobenzolsubstituirte Harnstoffe.* Diese Verbindungen sind ungemein leicht zersetzlich und deshalb nicht in reinem Zustand darstellbar. Mit Wasser zerfallen sie unter Stickstoffentwicklung in symmetrische, phenylirte Harnstoffe und Phenole. So liefert z. B. der aus $COCl^2$ und $C^6H^5\text{-}N{=}N\text{-}(HNC^6H^5)$ entstehende symmetrische *Diphenyldidiazobenzolharnstoff,* $CO[N(C^6H^5)(N{=}N\text{-}C^6H^5)]^2$, Carbanilid und Phenol. Analog liefert p-Diazotoluolamidobenzol[3]) oder das (mit diesem identische) Diazobenzol-p-amidotoluol[3]) *Di-p-tolyldidiazo-*

1) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 275—276; 1878, 285; 1880, 340.

2) Berl. Ber. 14, 2442.

3) Die beiden Namen sind entsprechend der Darstellung gewählt.

benzolharnstoff, dessen Zersetzungsproducte Phenol und Di-p-tolylharnstoff sind. Es verhalten sich also die beiden vom Anilin und Toluidin sich ableitenden Diazoamidokörper, wie bei allen andern Reactionen, so auch in dieser Beziehung durchaus identisch. In einer Anmerkung zu dieser Arbeit sucht V. Meyer [1]) diese merkwürdige Thatsache, dass gemischte Diazoverbindungen *stets identisch* und nicht blos isomer sind, gleichviel ob sie aus einem Diazochlorid $A_N^2_Cl$ und einer Base B_NH^2 oder umgekehrt aus $B_N^2_Cl$ und A_NH^2 erhalten werden, in der Weise zu erklären, dass Er annimmt, es finde zunächst unter Lösung der doppelten N-Bindung eine Anlagerung der Base an das Diazochlorid statt, und aus dem so entstandenen Additionsproduct entstehe dann erst durch HCl-Abspaltung der Diazoamidokörper. Vergl. übrigens die citirte Abhandlung.

Hellhoff [2]) will **Sprengstoffe** durch Nitriren der rohen *Theeröle* und Versetzen der Nitroproducte mit $KClO^3$, $NaNO^3$ etc. darstellen.

H. Hübner [3]) hat in einer sehr umfangreichen und ausführbaren Abhandlung die Resultate Seiner im Verein mit mehreren Schülern ausgeführten Untersuchungen über **Anhydroverbindungen** zusammengestellt. Ein grosser Theil der beschriebenen Verbindungen ist bereits in früheren Berichten [4]) (meist unter dem Namen der Mitarbeiter) besprochen worden; nachzutragen ist Folgendes: Wird o-Nitranilin mit entwässerter Oxalsäure erhitzt und hierauf das Product erst mit Alkohol und dann mit Eisessig ausgelaugt, so nehmen beide Lösungsmittel *Ox-o-nitranilsäure,* $C^6H^4NO^2NHCOCOH + 2H^2O$ (braunrothe, in trocknem Zustand silberglänzende Nadeln) und deren *Aethyläther* (gelbe Nadeln vom Schmp. 112°) auf, während *Ox-o-Nitranilid,* $(C^6H^4NO^2HN)^2(CO)^2$, ungelöst bleibt. Die Verbindung ist nur in siedendem Anilin leicht löslich und krystallisirt daraus in gelben Nadeln (Schmp. über 300°), Kocht man o-Nitranilin mit wasserfreier Ameisensäure, so entsteht *Form-o-Nitroanilid,* $C^6H^4NO^2NH(CHO)$, gelbe in Wasser, Alkohol, Aether CS^2 etc. lösliche Nadeln vom Schmp. 122°. Durch Kochen mit

---

1) Berl. Ber. **14**, 2447 Anmerkung 1.
2) Berl. Ber. **14**, 122; D. R.P. 12122 vom 3. Juni 1880.
3) Ann. Ch. **208**, 278; **209**, 339; **210**, 328.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 227. — 1874, 316; 323; 337; 410; 412; 413; 444; 445; 486. — 1875, 243; 248; 278; 294; 295; 321. — 1876, 272; 274; 348; 349; 352. — 1877, 284; 340; 367—370; 383; 481. — 1878, 321; 341. — 1879, 367. — 1880, 369; 370.

Zinn und Eisessig wird das Ox-o-Nitranilid reducirt, man erhält *Anhydroxanilid*, $C^6H^4\langle{}^{N}_{NH}\rangle C\text{—}C\langle{}^{N}_{NH}\rangle C^6H^4$, in gelben, bei 300° noch nicht sehmelzenden, nur in Eisessig ziemlich leicht löslichen Nadeln. Chlorhydrat [1]) $+ 2H^2O$-gelbe Blättchen, welche beim Waschen mit H^2O alle Salzsäure abgeben. Chloroplatinat: hellgelbe, schwerlösliche Nadeln. Sulfat $+ 2H^2O$: platte Nadeln. Nitrat: farblose Nadeln. [Vergl. B. v. Herff [2]). In Seiner Dissertation beschreibt Verf. ferner: *Phtalyl-p-toluidid* (Schmp. 201°; farblose Nadeln); — *Phtalyl-o-nitro-p-totuidid* (farblose Nadeln, Schmp. 221°); — *Phtalyl-m-nitro-p-toluidid* (derbe, trikline, blassgelbe Krystalle, Schmp. 184°), dessen Azoverbindung scheint sich bei der Reduction mittelst Sn und Eisessig zu bilden; — *Phtalyl-m-amido-p-toluidid* (farblose Nadeln, in den meisten Lösungsmitteln unlöslich). Diese Base schmilzt bei 246° und geht dabei in *Anhydrophtalyl-p-toluitid*, $CH^3\text{—}C^6H^3\langle{}^{N=CO}_{N=C}\rangle C^6H^4$ (Schmp. 167°) über. — *o-Nitrosuccinanil* (gelbe Krystalle vom Schmp. 165°)]. — Reducirt man die Succinnitranile mittelst Zinn- und Salzsäure in wässriger Lösung, so zerfallen sie in Bernsteinsäure und die entsprechenden Diamidobenzole. Bewirkt man dagegen die Reduction unter Ausschluss von H^2O durch Zinn und Chlorwasserstoff-eisessig, so liefert das *Succin-o-nitranil* eine *Anhydrobase*, $C^6H^4\langle{}^{N=C}_{N\text{—}CO}\rangle C^2H^4$, deren Chlorhydrat in farblosen Nadeln krystallisirt. — Durch Eintragen von Succinanilid in kalte rauchende HNO^3 entsteht *Succindi-p-nitranilid*, $(C^6H^4\overset{(4)}{NO^2}\overset{(1)}{NH})^2(COC^2H^4CO)$; diese Verbindung ist in vielen Lösungsmitteln fast unlöslich, aus siedendem Anilin krystallisirt dieselbe in gelben Nadeln vom Schmp. 260°. *Succindi-p-toluidid*, $(CH^3C^6H^4NH)^2(COC^2H^4CO)$ (Schmp. 256°) wird durch Zusammenschmelzen von Bernsteinsäure (1 Mol.) und p-Toluidin (2 Mol.) erhalten. Beim Nitriren mit HNO^3 vom spez. Gew. entsteht ein *Tetra-*, mit schwächerer Säure ein *Dinitro*product; letzteres bildet gelbe Nadeln und schmilzt bei 217°. — *p-Toluylsäure* und *Phenylendiamin* (von Hanemann [3]). p-Toluylchlorid (Sdp. 218°), aus Cymol-p-Toluylsäure (Schmp. 178°) erhalten, gibt mit o-Nitranilid *Toluyl-o-nitranilid*, welches in gelben, in H^2O unlöslichen

---

1) Diese Base ist zweisäurig.
2) Dissertation, Göttingen 1881.
3) Ann. Ch. **210**, 328.

Prismen vom Schmp. 110° krystallisirt und bei der Reduction in *Anhydrotoluyldiamidobenzol*, $C^6H^4(N^2H)C_C^6H^4CH^3$, übergeht. Diese Verbindung krystallisirt in fast farblosen Prismen, schmilzt bei 268° und entsteht auch aus p-Toluylchlorid und o-Phenylendiamin neben *Ditoluyl-o-phenylendiamin* (derbe, farblose bei 228° schmelzende Nadeln). Wird letztere Verbindung mit conc. HCl auf 170° erhitzt, so bildet sich neben p-Toluylsäure ebenfalls die Anhydrobase. *Chlorhydrat*, $C^{14}H^{12}N^2HCl$, lange, dünne farblose Nadeln; *Chloroplatinat*, $(C^{14}H^{12}N^2HCl)^2PtCl^4$, gelber, in H^2O unlöslicher Niederschlag; *Sulfat*, $(C^{14}H^{12}N^2)^2H^2SO^4$, farblose, schwer lösliche Nadeln; *Nitrat*, $C^{14}H^{12}N^2HNO^3$, lange Nadeln. — *p-Toluylsäure* und *Toluylendiamin* (von Plate [1])). *Toluyl-m-nitro-p-toluidid*, (zarte, goldgelbe Nadeln vom Schmp. 165—166°) wird auf ähnliche Weise wie das entsprechende Anilid erhalten und liefert bei der Reduction mit Sn + Hl in alkoholischer Lösung *Anhydrotoluyldiamidotoluol*, $C^6H^3CH^3(N^2H)C_C^6H^4CH^3$. Die freie Base krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln. Ihre Salze (Chlorid, Sulfat, Nitrat) sind wasserfrei und den entsprechenden Salzen der zuletzt beschriebenen Anhydrobase sehr ähnlich. — *p-Toluylsäure* und *Xylendiamin* (von W. Fricke [2])). Xylidin (Sdp. 215 bis 220°) wird mit p-Toluylchlorid zusammengebracht; man erhält das *p-Toluylxylidid* (Nadeln, Schmp. 139°), welches beim Nitriren mit der berechneten Menge rauchender HNO^3 in eisessigsaurer Lösung ein in nahezu farblosen, bei 187° schmelzenden Nadeln krystallisirendes *p-Toluylnitroxylidid* liefert. Das daraus auf bekannte Weise dargestellte *Anhydro-p-toluyldiamidoxylol* bildet Nadeln (Schmp. 217°); seine Salze sind sämmtlich in Wasser schwer löslich und krystallinisch. — Ueber *Amidoanhydroverbindungen*, *Anhydrobenzamidotoluylsäure* und *Anhydrotoluylketamine* ist bereits berichtet. — *Anhydrosalicyldiamidobenzol* (von C. Mensching [3])) *Salicylanilid* (Schmp. 134°) entsteht durch Erhitzen von Salicylsäure und Anilin für sich nur in kleiner Menge, als Hauptproduct entsteht hierbei *Anilinphenolat*, $C^6H^5NH^3(OC^6H^5)$, welches mit H^2O-Dämpfen überdestillirt und bei 32° schmilzt. Reichlich erhält man dagegen das Anilid nach dem Verfahren von Wanstrat [4]) durch Erwärmen des Gemisches von Anilin und Salicylsäure mit PCl^5. Beim Nitriren des Salicylanilids entsteht *α-m-Nitrosalicyl-*

---

1) Ann. Ch. **210**, 331.
2) Ann. Ch. **210**, 332.
3) Ann. Ch. **210**, 341; s. a. Jahresber. f. r. Ch. 1880, 369; 370.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 327.

anilid, $(C^6H^5NH)\overset{(1)}{C}OC^6H^3(\overset{(5)}{N}O^2)\overset{(2)}{O}H$; zur Darstellung von *Salicyl-o-nitranilid* (Schmp. 154°) muss man vom o-Nitranilin ausgehen. Aus dem Nitranilid wird das *Anhydrosalicyldiamidobenzol* (Schmp. 225,5°) in gewöhnlicher Weise erhalten. — *Anhydrobasen* und *Jod* (Pichler und von Simon[1]) *Anhydrobenzdiamidobenzoltrijodid*, $C^6H^4(N^2H)C_C^6H^2HJ^3$, bildet sich beim Kochen der Anhydrobase mit alkoholischer Jodlösung in Form von grünlich schimmernden, jodähnlichen Blättchen, welche beim Kochen mit H^2O oder beim Erhitzen auf 230—235° unter Jodabscheidung in das Jodhydrat der Base übergehen. *Monoamylanhydrobenzdiamidobenzol* (von Sennewald) ist bereits beschrieben worden. — *Monäthylanhydracetdiamidobenzol* und die zugehörige *Ammoniumbase* (von H. Kronberg und von Tubbe[2]). Die Ammoniumbase entsteht, wenn Aethenyltoluylendiamin mit Jodäthyl behandelt, das entstandene *Jodid* (farblose bis gelbliche Nadeln, mit $1H^2O$ krystallisirend; Schmp. der H^2O-freien Verbindung 171°) in das Nitrat übergeführt und letzteres durch Kalilauge zersetzt wird. Die freie Base ist schon unter 30° flüssig und erstarrt langsam in der Kälte; sie hat die Formel: $CH^3_C^6H^3\langle{N \atop HN(OH)(C^2H^5)}\rangle C_CH^3 + 2H^2O$. Beim Trocknen über H^2SO^4 verliert die Verbindung alles H^2O und geht in die *äthylirte Amin*base: $CH^3C^6H^3\langle{N \atop N(C^2H^5)}\rangle C_CH^3$ über; letztere bildet grosse, in H^4O schwer lösliche, farblose Tafeln vom Schmp. 93° (corr.). Die Salze dieser Base krystallisiren gut. — *Dimethylanhydrobenzdiamidobenzoltrijodid*, $C^6H^4\langle{N \atop N(CH^3)^2J}\rangle C_C^6H^5J^2$ (von Metzger[3])) wird durch Erhitzen der betreffenden Anhydrobase mit CH^3J auf 180° erhalten; lange rothbraune Nadeln vom Schmp. 140—141°, unlöslich in H^2O, löslich in siedendem Alkohol oder Eisessig. Kocht man die alkoholische Lösung des Trijodids mit $Pb(OH)^2$, so bildet sich das aus kochendem H^2O in schönen Nadeln krystallisirende *Dimethylanhydrobenzdiamidobenzoljodid*, $C^6H^4\langle{N \atop N(CH^3)^2J}\rangle C_C^6H^5$ (Schmp. 280°), welches beim Versetzen mit kochender Kalilauge die bei 152° schmelzende *Hydroxyd*verbindung, $C^{15}H^{16}N^2O$, liefert. Sulfat: $C^{15}H^{15}N^2_O_SO^2(OH) + H^2O$, derbe, luftbeständige leichtlösliche Krystalle; Nitrat: $C^{15}H^{15}N^2$ NO^3,

1) Ann. Ch. 210, 347.
2) Ann. Ch. 210, 351.
3) Ann. Ch. 210, 355.

gut krystallisirend, leicht löslich; Chlorid: $C^{15}H^{15}N^2Cl + H^2O$, grosse, farblose, an der Luft verwitternde Tafeln. Chloroplatinat: schwer löslicher, krystalliner, wasserfreier Niederschlag von orangegelber Farbe. — *Diäthylanhydrobenzdiamidobenzoltrijodid:* $C^6H^4\langle{}^{N=\!=\!=\!=}_{N(C^2H^5)^2J}\rangle C_C^6H^5J^2$ (von Simon und von Pichler [1]) wird auf dieselbe Weise wie die Dimethylverbindung erhalten; dunkelbraunrothe Tafeln und Nadeln vom Schmp. 154—155°. Das *Monojodid*, $C^{17}H^{19}N^2J$, bildet gelbe Nadeln; die aus demselben durch kochende Kalilauge freigemachte *Hydroxyd*verbindung, $C^{17}H^{20}N^2O$, schiesst aus Alkohol in glänzenden Krystallen vom Schmp. 132° an. Chlorid: $C^{17}H^{19}N^2Cl + 2H^2O$, derbe, farblose, luftbeständige, nachdunkelnde Tafeln; Chloroplatinat: orangegelb krystallin; Sulfat: $C^{17}H^{19}N^2_O_SO^2(OH) + H^2O$, derbe, farblose Tafeln; Nitrat: syrupös. — *Diamylanhydrobenzdiamidobenzoltrijodid* (von Pichler und Simon [2]) ist bereits beschrieben. Das aus demselben auf bekannte Weise dargestellte *Hydroxyd* $C^6H^4\langle{}^{N=\!=\!=\!=}_{N(C^5H^{11})^2(OH)}\rangle C_C^6H^5$ schmilzt bei 82° in einem zuvor genau auf diese Temperatur erhitzten H^2SO^4-Bade, die wieder erstarrte Masse schmilzt dagegen erst bei 91—92°; die bei 91—92° geschmolzene und erstarrte Base schmilzt nun bei 80—81° u. s. f. Diese merkwürdige Eigenschaft geht durch häufiges Umkrystallisiren der Base *nicht* verloren. Chloridchlorhydrat: $C^{23}H^{31}N^2Cl(HCl) + H^2O$ oder $+ 3H^2O$ (?), derbe, nicht luftbeständige Krystalle; Chloroplatinat: blass orangegelb, krystallin; Nitratonitrat: $C^{23}H^{31}N^2(NO^3)(HNO^3)$, dünne, breite Nadeln vom Schmp. 90°. — *Dimethylanhydrobenzdiamidotoluolhydroxyd*, $C^{16}H^{15}N^2O$ und Derivate desselben (von Niemeyer [3])) werden in analoger Weise, wie die soeben beschriebenen Verbindungen dargestellt: *Trijodid*, $C^{16}H^{17}N^2J^3$, braunrothe Nadeln vom Schmp. 106°; *Jodid*, $C^{16}H^{17}N^2J$, farblose Krystalle; Sulfat, $C^{16}H^{17}N^2OSO^3H$, gut krystallisirend; Chlorid, $C^{16}H^{17}N^2Cl + 2H^2O$, bildet farblose Tafeln; Chloroplatinat, orangegelber krystalliner Niederschlag. *Hydroxyd*, $C^{16}H^{18}N^2O = CH^3C^6H^3\langle{}^{N=\!=\!=\!=}_{N(CH^3)^2(OH)}\rangle C_C^6H^5$, derbe farblose Krystalle vom Schmp. 144°. Leitet man in die alkoholische Lösung des Hydroxyds die aus $HNO^3 + As^2O^3$ entstehenden Dämpfe bis zur Sättigung, oder trägt man das Hydroxyd in kalte HNO^3

1) Ann. Ch. **210**, 358.
2) Ann. Ch. **210**, 363.
3) Ann. Ch. **210**, 368.

(spez. Gew. 1,4) ein, so entsteht ein *Mononitro*product (kleine, gelbe Täfelchen, Schmp. 165°); ob die NO^2-Gruppe im Toluol- oder im Benzoylkern sitzt, ist noch unentschieden. Das Chloroplatinat der Nitroverbindung selbst bildet einen gelben Niederschlag, dasjenige der durch Reduction mit Sn + HCl erhaltenen Amidoverbindung ist eine rothgelbe, in H^2O unlösliche Masse. *Diäthylanhydrobenzdiamidotoluolhydroxyd*, $C^{18}H^{22}N^2O$, und Derivate (von Ide[1]) sind auf bekannte Weise zu erhalten: *Trijodid*, $C^{18}H^{21}N^2J^3$, granatrothe Tafeln und Nadeln vom Schmp. 128 bis 129°; *Jodid:* $C^{18}H^{21}N^2J$, farblose Nadeln; Sulfat: $C^{18}H^{21}N^2OSO^3H + H^2O$, leicht löslich; Chloridchlorhydrat: $C^{18}H^{22}N^2Cl^2(+2H^2O?)$, zerfliesslich; Chloroplatinat: $(C^{18}H^{21}N^2Cl)^2PtCl^4 + H^2O$, kleine goldgelbe Tafeln. *Hydroxyd:* $C^{18}H^{21}N^2(OH)$, derbe, farblose, gut ausgebildete Krystalle vom Schmp. 152—153°; die Base ist unzersetzt flüchtig. *Diäthylanhydracetdiamidotoluolhydroxyd:*

$$CH^3C^6H^3\begin{cases}N\text{===}\\N(C^2H^5)OH\end{cases}CCH^3\ (?)$$, und einige Derivate wurden von

Tubbe[2]) dargestellt. Das *Trijodid*, $C^{13}H^{16}N^2J^3$ schmilzt bei 111°, das *Monojodid*, $C^{13}H^{19}N^2S$ bildet farblose Nadeln. — *Anhydroverbindungen der Phenole* (von Morse und von Güssefeld[3])). *Monobenz-p-amidophenol*, $C^6H^4(OH)NH(COC^6H^5)$, aus p-Amidophenolchlorhydrat und Benzoylchlorid durch Erhitzen auf 130° erhalten, bildet farblose, haarfeine Nadeln vom Schmp. 227,5°, welche in kochendem H^2O fast unlöslich, in siedendem Alkohol schwer und in heissem Eisessig leicht löslich sind. Isomer mit dieser Verbindung ist *p-Amidophenolbenzoat*, $C^6H^4(NH)^2O(CO^6H^5)$, welches durch Amidirung des p-Nitrophenolbenzoats (Schmp. 142°) entsteht, in farblosen, bei 153—154° schmelzenden Blättern krystallisirt und sich in siedendem H^2O, Alkohol und Eisessig leicht löst. Beim Nitriren des Benz-p-amidophenols durch Säure vom spez. Gewicht 1,5 bildet sich *m-Nitrobenz-p-amidonitrophenol*, $C^6H^4(OH)NH(COC^6H^4NO^2)$. Die Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln nicht oder fast nicht löslich, aus Anilin krystallisirt sie in gelben Nadeln vom Schmp. 225°. Kochende Sodalösung zersetzt dieselbe in *m-Nitrobenzoësäure* (Schmp. 173°) und ein *p-Amidonitrophenol*, welches entweder mit ein Mol. H^2O in farblosen, bei 183° schmelzenden Nadeln krystallisirt oder aber in wasserfreien, gelben Nadeln vom Schmp. 206°. Das K-Salz dieses Phenols krystallisirt mit

1) Ann. Ch. **210**, 372.
2) Ann. Ch. **210**, 376.
3) Ann. Ch. **210**, 378.

$1^1/_2$ Mol., das Na-Salz mit 2 Mol. und das Ba-Salz mit 4 Mol. H^2O in ziegelrothen resp. gelbbraunen, resp. reingelben Nadeln. — *Anhydrobenzamidophenol*, $C^6H^4\langle{}^{N}_{O}\rangle C_C^6H^5$, (von C. Stünkel [1])). Diese bereits von H. Morse [2]) und Ladenburg [3]) beschriebene Verbindung entsteht 1) durch Amidiren und Erhitzen von o-Nitrophenolbenzoat, 2) durch Erhitzen von Benz-o-amidophenol und 3) beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit o-Amidophenol. — *o-Nitrophenolbenzoat*, wie die p-Verbindung dargestellt, bildet, derbe atlasglänzende Prismen vom Schmp. 58°. *o-Benzamidophenolbenzoat*, $C^6H^4(OC^7H^5O)NH(C^7H^5O)$, aus o-Amidophenolchlorhydrat und überschüssigem Benzoylchlorid, schmilzt bei 176° und zerfällt beim Kochen mit $BaCO^3$ und viel H^2O in Benzoësäure und *o-Benzamidophenol*, $C^6H^4(OH)NH(C^7H^5O)$; blättrige Krystalle vom Schmp. 167°. Diese Verbindung gibt beim Nitriren mit der berechneten Menge stärkster HNO^3 in —3° bis —5° kalter Eisessiglösung *Benzamidodinitrophenol (Benzpikraminsäure)*, $C^6H^2\overset{(1)}{(OH)}\overset{(2)}{NH}(C^7H^5O)\overset{(6)}{NO^2}\overset{(4)}{NO^2}$; grüngelbe, bei 220° schmelzende Nadeln. Die folgenden Salze dieser Säure werden beschrieben; K-Salz $+2H^2O$; NH^4-Salz $+H^2O$; Ba-Salz $+5H^2O$; Mg-Salz $+6H^2O$; Zn-Salz $+3H^2O$; Ag-Salz, wasserfrei. Beim Erhitzen mit Salzsäure in zugeschmolzener Röhre auf 140° zerfällt die Verbindung in Benzoësäure und *Pikraminsäure*, $C^6H^2\overset{(1)}{(OH)}\overset{(2)}{(NH^2)}\overset{(4)\,(6)}{(NO^2)^2}$ (Schmp. 167°). Die Pikraminsäure liefert beim Diazotiren mit N^2O^3 eine grüne Diazo-Verbindung ($C^6H^2(NO^2)^2\langle{}^{O}_{N}\rangle N$?), welche durch Zersetzen mit kochendem Alkohol in o-p-Dinitrophenol (Schmp. 114°) und beim Kochen mit sehr verdünnter H^2SO^4 merkwürdiger Weise in Pikrinsäure (Schmp. 122°) übergeht. *Pikraminbenzoat*, $C^6H^2(NO^2)^2NH^2O(C^7H^5O)$, auf bekannte Weise zu erhalten, bildet farblose bei 218—219° schmelzende Blättchen. *Anhydrobenzamidodinitrophenol*, $C^6H^2(NO^2)^2\langle{}^{O}_{N}\rangle C^7H^5$, bildet sich sowohl aus der Benzpikraminsäure als aus dem Pikraminbenzoat bei der Behandlung mit H^2O entziehenden Mitteln ($POCl^3$ resp. conc. HNO^3); kleine farblose Blättchen vom Schmp. 218 bis 219°, welche, ausser in Chloroform, fast ganz unlöslich sind und durch Alkalien nicht verändert werden.

---

1) Ann. Ch. **210**, 384.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 337.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 252.

BENZOL.

Entgegen den Angaben anderer Autoren fand Albert R. Leeds[1]), dass bei *Einwirkung* von *Ozon* auf **Benzol** CO^2, $C^2O^4H^2$, HCOOH und CH^3COOH, aber *kein Phenol* entstehe. Dagegen vermag, nach zahlreichen Versuchen, nascirender Sauerstoff aus verschiedenen Quellen in Gegenwart von H^2O *Benzol* in *Phenol* umzuwandeln. So entsteht dieser Körper, wenn man mit H^2O übergossenen P mit Benzol und Luft dem Sonnenlicht aussetzt, (im zerstreuten Tageslicht entsteht nur viel Oxalsäure aber kein Phenol). Ebenso bildet sich Phenol, wenn Pd-Schwamm mit Benzol, H^2O und Luft geschüttelt wird[2]). In diesen und ähnlichen Fällen[3]) entsteht bei Abwesenheit von Benzol Wasserstoffsuperoxyd, und Verf. beweist nun experimentell, dass dieses H^2O^2 der Phenolbildner ist: $C^6H^6 + H^2O^2 = C^6H^5OH + H^2O$. Er erhielt durch Einwirkung einer schwach angesäuerten $1\frac{1}{2}$-procentigen H^2O^2-Lösung auf Benzol neben Oxalsäure bemerkenswerthe Mengen von Phenol. — M. Nencki[4]) macht hierzu einige Bemerkungen und verweist auf Seine[5]) und Radziszewski's[6]) Mittheilungen. In einer zweiten Mittheilung berichtet A. R. L.[7]) ferner über die *Einwirkung von H^2O^2 auf andere aromatische Verbindungen:* Naphthalin lieferte wenig Naphtol, Anthracen gab Anthrachinon. Benzolsulfosäure wurde nur wenig angegriffen. Diphenylamin, Dimethylanilin, Xylidin, Naphthylamin und o-Toluidin bildeten gefärbte Lösungen und lackartig Materien. Dagegen verhielten sich *Anilin* und *p-Toluidin* wesentlich anders. Die Lösungen ihrer Acetate in verdünnten H^2O^2-Lösungen geben bei gelindem Erwärmen reichliche Mengen von *Azobenzol* (Schmp. 66°), resp. *p-Azotoluol* (Schmp. 143—144°, vergl. auch Barsilowsky). Bei höherer Temperatur trat, wie bei den andern Basen, Lackbildung ein.

p-Dibrombenzol liefert nach Luigi Balbiano[8]) beim Erhitzen mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung auf ca 190° unter starker Gasentwicklung eine Flüssigkeit, deren bei 156—233° siedender Antheil beim Nitriren *Nitrophenetol* (?) vom Schmp. 85 bis 87°, *p-Nitrobrombenzol* (Schmp. 125—126°) und *o-Nitrobrom-*

1) Berl. Ber. **14**, 975.
2) Hoppe-Seyler, Jahresber. f. r. Ch. 1879. 282.
3) Luft und H^2O, beide absolut N-frei, gaben nach Verlauf von 3 Tagen in Berührung mit Pd-schwamm 0,67 mg H^2O^2.
4) Berl. Ber. **14**, 1144.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 250.
6) J. pr. Ch. [2] **28**, 96.
7) Berl. Ber. **14**, 1382.
8) Gazz. ch. it. **11**, 396.

benzol (Schmp. 43—44°) enthält. In dem ursprünglichen Producte der Reaction zwischen $C^6H^4Br^2$ und $NaOC^2H^5$ war auch Essigsäure vorhanden. — *Bromanissäure* (Schmp. 218—218,5° crrr.) liefert einen bei 73,5—74° schmelzenden *Aethyl*äther. Derselbe gibt beim Kochen mit Na und Alkohol nur bromanissaures Natrium, dagegen beim Erhitzen mit 1 Mol. Natriumäthylat auf 160—180° das Salz einer bei 213° schmelzenden Säure und ein Harz. Aus letzterem konnte durch Destillation mit H^2O-Dämpfen der bei 60—60,5° (corr.) schmelzende *Aethyläther* einer *isomeren Bromanissäure* erhalten werden. Die Säure selbst schmolz bei 211,5—212° (corr.). *Zink*salz enthielt $4H^2O$ und erweichte bei 145°. Durch Reduction mittelst Na-Amalgam in alkalischer Lösung ging die Säure in gewöhnliche Anissäure (Schmp. 183—184°) über. Beim Erhitzen mit 2 Mol. Natriumäthylat auf 170°, lieferte der Bromanissäureäther eine Säure, $C^{40}H^{47}Br^4N^{23}$, vom Schmp. 149—150°, deren Barytsalz die Zusammensetzung $C^{40}H^{41}BrO^{23}Ba^3+21H^2O$ hatte.

W. D. Schoonmaker und J. A. van Mater[1]) nahmen die Untersuchungen Austen's[2]) wieder auf. Sie geben an, dass *p-Dibrombenzol* mit (HNO^3-H^2SO^4)-Mischung nitrirt, neben β-*Dinitro-p-dibrombenzol* ein *festes* (Schmp. 84°) und ein *flüssiges Mononitro-p-dibrombenzol* liefere. Behandelt man das bei 84° schmelzende Mononitroproduct abermals mit dem Nitrirungsgemisch, so entsteht unter Atomumlagerung das flüssige Mononitro-p-brombenzol, und es entstehen nur kleine Mengen der β-Dinitroverbindung. Mit Kaliumnitrit behandelt geht β-Dinitro-p-dibrombenzol in *β-Dinitro-p-bromphenol*kalium über, aus welchem in bekannter Weise β-*Dinitro-p-bromphenetol* (perlmutterglänzende Nadeln vom Schmp. 66°) zu gewinnen ist.

Carbotriphenylamin (Schmp. 193°) entsteht nach W. Michler und H. Walder[3]) durch Einwirkung von Trichlormethylsulfochlorid (1 Th.) auf Anilin (4 Th.) Das Chlorhydrat der Base krystallisirt gut und schmilzt bei 282°.

Schleimsaures Anilin liefert bei der trocknen Destillation nach L. Lichtenstein[4]) *Phenylpyrrol*, $\begin{matrix}CH\text{–}CH\\ \| \quad\ \ |\\ CH\text{–}CH\end{matrix}>NC^6H^5$, und *Diphenylpyrrol*, $C^{16}H^{14}N^2=C^6H^5N(C^4H^4)NC^6H^5$ [5]). Analog erhält man

1) Amer. Ch. J. 3, 184.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 228; 1877, 284.
3) Berl. Ber. 14, 2174.
4) Berl. Ber. 14, 933.
5) Unter der Annahme, dass die doppelte Bindung des Tetrolkernes gelöst sei.

aus dem *p-Toluidin*salz: *Benzyl-* und *Dibenzylpyrrol*, $C^{11}H^{11}N$ resp. $C^{18}H^{18}N^2$, welchen Verf. ähnliche aufgelöste Formeln beilegt. Alle diese Verbindungen sollen durch rauchende HNO^3 zu Oxalsäure verbrannt werden. Die Verbindung $C^{11}H^{11}N$ gibt mit Acetchlorid ein *Tetraacetylbenzylpyrrol* (kleine, strohgelbe Blättchen). Mit Brom in Benzinlösung behandelt, liefert die Verbindung $C^{18}H^{18}N^2$ das Product $C^{18}H^8Br^{10}N^2$ in triklinen, säulenförmigen Krystallen. Von den 10 Br desselben sind nun 2 Atome leichter beweglich, d. h. durch Aethyl-, Aethylen- u. a. Gruppen ersetzbar. Beim Bromiren der Verbindung $C^{18}H^{18}N^2$ entsteht als Nebenproduct ein Körper v. d. Formel $C^{15}H^{24}N^2(HBr)^2$, welcher in salpetersaurer Lösung durch $AgNO^3$ völlig entbromt wird. In einer zweiten Abhandlung [1]) bemüht sich Verf. zunächst bessere, der Zusammensetzung mehr entsprechende Namen für die oben erwähnten Verbindungen aufzustellen ($C^{11}H^{11}N$-*Toluylpyrrol*; $C^{16}H^{14}N^2$- *Tetroldiamin* und $C^{18}H^{18}N^2$-*Tetrolditolil*) und erwähnt eines weiteren, bei der trocknen Destillation des schleimsauren p-Toluidins entstehenden Productes $C^{18}H^{22}N^2O^2$ (weisse, verfilzte Nadeln). Wird ein Gemenge von schleimsaurem Kali und *Diphenylamin* der trocknen Destillation unterworfen, so entsteht der Körper $C^{28}H^{26}N^2$ (Schmp. ca 50°). Verf. glaubt, dass zwischen Seinem Tetroldianil und -Ditolil einerseits und dem Dihydrolutidin Ciamician und Dennstedt's andrerseits Analogien beständen. Wir verweisen im Uebrigen auf die Abhandlung.

Trimethylphenyliumjodid, $C^6H^5(CH^3)^3NJ$, wird in guter Ausbeute (94°/o) erhalten, wenn man Jodmethyl, Kalilauge und Anilin übereinanderschichtet und dann durchschüttelt: $C^6H^5NH^2 + 3CH^3J + 2KOH = C^6H^5N(CH^3)J + 2KJ + 2H^2O$. Um aus dem Jodid die freie Ammoniumbase zu gewinnen, kann man dasselbe durch Behandlung mit frisch gefälltem SO^4Pb in das Sulfat überführen und letzteres durch $Ba(OH)^2$ zersetzen. (45—60% Ausbeute.) Grösser soll die Ausbeute werden, wenn man das Jodid mit PbO behandelt und allmählich H^2SO^4 zufügt; jedoch ist der Moment, wo mit dem H^2SO^4-Zusatz aufzuhören ist, schwierig abzupassen. A. Pawlinow [2]).

Wird *Dimethylanilinjodmethylat* oder *Jodäthylat* mit genügend concentrirter Kalilauge gekocht, so zerfällt es in Jodkalium, Methyl- resp. Aethylalkohol und Dimethylanilin. Indessen tritt dieser Zerfall bei der Jodmethylverbindung bedeutend leichter ein als bei der Jodäthylverbindung, während man doch gerade das umgekehrte

1) Berl. Ber. **14**, 2093. 2) Berl. Ber. **14**, 2074.

erwarten sollte. Um diese Reaction genauer zu erforschen, liessen Ad. Claus und P. Rautenberg [1]) Amylbromid auf Dimethylanilin einwirken und fanden, dass erst bei 150° eine Reaction und zwar in dem Sinne einträte, dass nicht das entsprechende Ammoniumbromid, sondern Trimethylphenyliumbromid und *Methylamylanilin* sich bildete: $2C^6H^5N(CH^3)^2 + C^5H^{11}Br = C^6H^5N(CH^3)(C^5H^{11}) + C^6H^5N(CH^3)^3Br$. Das Methylamylanilin ist eine farblose bei 257° siedende Flüssigkeit; das Platindoppelsalz ist ein krystalliner Niederschlag, die Jodwismuthdoppelverbindung bildet dunkelbraunrothe Krystalle. Erhitzt man das Gemenge von Dimethylanilin und Amylbromid auf 200°, so entsteht *Amylen* (Sdp. 38°, uncorr.) und das Bromhydrat einer (noch nicht untersuchten) Base.

Trägt man PCl^5 in kleinen Portionen in *Dimethylanilin* ein, so entsteht *Tetramethyldiamidodiphenylmethan.* — Behandelt man *Dimethylanilinsulfosäure* in HCl-Lösung mit $NaNO^2$, so scheidet sich sofort *Mononitrodimethylanilin* (Schmp. 163°) in gelben Blättchen aus. In der Mutterlauge, aus welcher sich diese Verbindung abschied, findet sich *Nitrodimethylanilinsulfosäure,* welche aus heissem Wasser in gelben Krystallen erhalten wird. Ba-Salz: gelbe, rhombische Prismen; Ca-Salz: rhombische Tafeln. Sn + HCl reduciren die Nitro-Säure zu *Amidodimethylanilinsulfosäure*, welche in H^2O leicht löslich ist und in grossen Rhomboëdern krystallisirt. Ba-Salz: silberweisse Schüppchen. *Monobromdimethylanilin* geht beim Sulfuriren in bromfreie *Dimethylanilinsulfosäure* über. W. Michler und H. Walder [2]).

Blaue Farbstoffe werden erhalten, wenn man 1 Mol. salzsaures *Nitrosodimethylanilin* (oder salzsaure Nitrosoverbindungen anderer tertiärer Amine) mit 1 Mol. Natriumthiosulfat in salzsaurer Lösung allmählich erwärmt und zu der erkalteten Lösung ein Oxydationsmittel hinzufügt. Diese Farbstoffe sind schwefelhaltig. W. Majert [3]). Nach einer zweiten Patentbeschreibung [4]) stellt W. M. durch Einwirkung von Sulfocarbonaten auf Nitrosodimethylanilin in salzsaurer Lösung ebenfalls einen *blauen* Farbstoff dar. In diesem Falle entsteht zugleich ein rother Farbstoff, welcher durch Reduction mit Zink und erneute Oxydation ebenfalls in jenen blauen umgewandelt wird.

Durch Einwirkung von schwefligsaurem Ammon auf *Nitroso-*

1) Berl. Ber. 14, 620.
2) Berl. Ber. 14, 2175.
3) Berl. Ber. 14, 698; D. R.P. 13281 vom 13. April 1880.
4) Berl. Ber. 14, 1590; D. R.P. 14581 vom 3. August 1880.

dimethylanilin entsteht die Sulfosäure des p-Amidodimethylanilins, welche bei der Behandlung mit H^2S und $FeCl^3$ nach Lauth[1]) einen *blauen Farbstoff* liefert. Wilh. Conrad[2]).

F. Lamy und Ed. Kopp[3]) besprechen das Färben mit *Methylenblau.* (Referat von Lauber nach Bull. de Rouen 1881, 382.)

J. F. Espenschied[4]) stellt *violette* und *grüne Farbstoffe* vermittelst Trichlormethylsulfochlorid (aus CS^2, MnO^2 + HCl) dar. Methyl- oder Aethyl- oder Amyldiphenylamin liefern grünstichig blaue Farbstoffe, Benzyldiphenylamine oder Dibenzylphenylamin geben grüne, Diphenylamin oder Dimethylanilin violette Farbstoffe. Zur Oxydation von Leukobasen ist das Trichlormethylsulfochlorid ebenfalls geeignet.

R. Möhlau[5]) untersuchte den Verlauf der Einwirkung primärer aromatischer Amine auf Acetophenonbromid[6]). *Acetophenonanilid,* $C^6H^5_CO_CH^2_NH_C^6H^5$, aus Anilin und Acetophenonbromid krystallisirt aus Alkohol in feinen verfilzten Nadeln vom Schmp. 93°. Conc. HCl- oder Kalilauge zersetzen die Verbindung beim Kochen unter Bildung von Anilin und Phenylcarbylamin. Wird das Anilid mit Anilin übergossen und erwärmt, oder Acetophenonbromid mit überschüssigem Anilin zum Sieden erhitzt, und das Product nach Entfernung des Anilins destillirt, so erhält man das aus heissem CS^2 in farblosen Blättern krystallisirende, bei 185° schmelzende und dabei sublimirende *Phenylisoindol,* $C^6H^5_C{=}CH$
$\quad\quad\quad\quad\backslash\,/$
$\quad\quad\quad\quad N_C^6H^5.$

Gegen glühenden Aetzkalk und schmelzendes Natron ist die Verbindung sehr beständig; überschüssiges Brom erzeugt ein bei 96° schmelzendes, in gelben Nadeln krystallisirendes Bromid.

Ueber die Base $C^6H^5N(C^6H^5COCH^2)(CH^3)$[7]) aus Bromacetophenon und Dimethylanilin machen W. Staedel und O. Siepermann[8]) weitere Mittheilungen. Wie Verff. durch die Synthese dieser Base aus Monomethylanilin und Acetophenonbromid feststellten, kommt der Verbindung die oben angegebene, und nicht die in der ersten Mittheilung aufgestellte Constitutionsformel zu. Die Reaction verläuft demnach im Sinne folgender Gleichung: $2C^6H^5N(CH^3)^2 + C^6H^5_CO_CH^2Br = C^6H^5N(CH^3)(CH^2COC^6H^5) + C^6H^5(CH^3)^3Br$. In-

1) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 237.
2) Berl. Ber. **14**, 1423; D. R.P. 14014 vom 20. Januar 1880.
3) Dingl. pol. J. **242**, 64.
4) Berl. Ber. **14**, 1733; D. R.P. 14621 vom 28. Dezbr. 80.
5) Berl. Ber. **14**, 171.
6) Vergl. die Arbeiten W. Staedel's und Seiner Schüler (diese Berichte Jahrg. 1877—1880).
7) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 448.
8) Berl. Ber. **14**, 983.

teressant ist das Verhalten der Base gegen Alkylhalogenide. Während nämlich Aethylbromid selbst bei 100° *nicht* einwirkt, reagirt Aethyl- und noch leichter Methyljodid schon bei 70° unter Rückbildung von Jodacetophenon und Dimethylanilin (resp. Trimethylphenyliumjodid). Durch die folgende Gleichung lässt sich sowohl die Bildung als auch Zersetzung der Base veranschaulichen:

$$C^6H^5N(CH^3)^2 + C^6H^5COCH^2M = C^6H^5N(CH^3)(C^6H^5COCH^2) + CH^3M.$$

Ist M-Brom so verläuft die Reaction im Sinne von links nach rechts dieser Gleichung (Synthese der Base), ist M-Jod, so verläuft der Prozess in umgekehrter Richtung (Zersetzung der Base). Vergl. auch Claus und Rautenberg: Einwirkung von Amylbromid auf Dimethylanilin.

A. Claus[1]) studirte die Einwirkung von PCl^5 auf Acetyl- und Benzoylverbindungen. Die Abhandlung enthält zumeist theoretische Betrachtungen über die Wallach'sche Reaction; wir entnehmen derselben Folgendes. Auf *Acetyldiphenylamin* wirkt PCl^5 in der Kälte nicht, bei Temperaturen über 100° dagegen unter Verkohlung ein; bei 90° geht die Einwirkung ruhig, aber unter fortwährender HCl-Entwicklung vor sich. Schüttelt man das Reactionsproduct mit Chloroform und H^2O aus, so erhält man aus dem wässrigen Auszuge eine *Phosphonsäure* $[(C^6H^5)^2N_C^2H^3Cl(PO^3H^2)]$ welche, wie es scheint, je nach dem Wassergehalt in grossen, wasserhellen, rhombischen Prismen oder monoklinen Tafeln krystallisirt. Das erwartete Dichlorid $(C^6H^5)^2N_C^2H^3Cl^2$ konnte nicht erhalten werden. — Lässt man weniger als 1 Mol. PCl^5 auf 1 Mol. Acetyldiphenylamin einwirken, so lässt sich merkwürdigerweise in dem Reactionsproduct dennoch keine unzersetzte Acetylverbindung mehr nachweisen. Verf. sucht diese Thatsache durch die Annahme zu erklären, dass die aus dem ursprünglich vorhandenen Dichlorid abgespaltene Salzsäure sich mit dem noch nicht angegriffenen Theile der Acetylverbindung zu einfachen, additionellen oder zu complicirteren Verbindungen vereinige. Diese Verbindungen, welche beim Ausschütteln mit $CHCl^3$ und H^2O in ersteres übergehen, konnten nicht isolirt werden; durch Einwirkung von alkoholischem NH^3 wurde daraus eine chlorfreie Amidoverbindung, $C^{28}H^{30}N^4O$, in sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmp. 186° erhalten, welche äusserst leicht durch Säuren in die Hydroxylverbindung $C^{28}H^{28}N^2O^3$ (glänzende Nädelchen vom Schmp. 85°) übergeht. — *Benzoyldiphenylamin* (Schmp. 180°) wird bei 100° langsamer und erst bei 140°

1) Berl. Ber. 14, 2365.

energischer von PCl^5 angegriffen, es entsteht dabei *Dichlorbenzenyldiphenylamin* (Nadeln, Schmp. 149°), welches eine sehr beständige Verbindung ist und selbst von verdünnter Natronlauge nicht angegriffen wird. Lässt man die Benzoylverbindung in Chloroformlösung mit PCl^5 reagiren, so entsteht kein Chlorid, sondern ein Additionsproduct von je einem Mol. PCl^5 und $(C^6H^5)^2N(C^6H^5CO)$. Eine phosphorhaltige Säure ähnlich wie bei dem Acetyldiphenylamin, scheint bei der Benzoylverbindung in keinem Falle zu entstehen. — Zu dieser Abhandlung macht O. Wallach [1]) einige Bemerkungen theils sachlicher, theils persönlicher Natur.

m-Nitroanilin verbindet sich mit Phenylsenföl in alkoholischer Lösung zu *m-Mononitrodiphenylthiocarbamid* [2]), $CS\begin{matrix}/NHC^6H^4NO \\ \backslash NHC^6H^5\end{matrix}$; gelbe Nadeln vom Schmp. 112—113°. o- und p-Nitranilin vereinigen sich *nicht* mit Phenylsenföl. S. M. Losanitsch [3]).

Durch Einwirkung der Nitroderivate tertiärer aromatischer Amine auf *aromatische m-Diamine*, besonders m-Phenylen- und m-Toluylendiamin, entstehen *Farbstoffe*, welche durch Oxydation wiederum Farbstoffe liefern (m-Phenylendiamin und Nitrosodimethylanilinchlorhydrat: erst violett, dann tief braunroth; m-Toluylendiamin unter gleichen Umständen: erst blau, dann roth.) Analoge Farbstoffe entstehen aus Nitrosophenol und m-Diaminen, ferner durch Oxydation eines Gemisches der m-Diamine mit p-Amidodimethylanilin oder p-Amidophenol. Statt der Nitrosokörper können auch die sogen. Chinonchlorimide verwandt werden, welche entstehen, wenn Chlorkalklösung auf salzsaures Amidophenol oder salzsaure p-Diamine einwirkt. m-Phenylen- resp. Toluylendiamin liefern, mit HCl-p-Phenylendiamin und Chlorkalk behandelt, blaue und violette Farben. welche beim Kochen in rothe übergehen. O. N. Witt [4]).

Ein Verfahren zur Darstellung eines *blauen Farbstoffes* aus *Amidoäthylanilin* nach dem Lauth'schen Verfahren (Behandlung mit H^2S und $FeCl^3$) ist K. Oehler [5]) patentirt worden. Das Amidoäthylanilin erhält man durch Diazotirung der Sulfanilsäure, Ueberführen der Diazoverbindung durch Aethylanilinchlorhydrat in Aethylanilindiazobenzolsulfosäure und Reduction der letzteren mittelst

1) Berl. Ber. **14**, 2611.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 289.
3) Berl. Ber. **14**, 2365.
4) Berl. Ber. **14**, 2434; D. R.P. 15272 vom 6. Novbr. 1880; Monit. scient. [3] **11**, 840.
5) Berl. Ber. **14**, 553; D. R.P. 12932 vom 14. Juli 1880.

$Sn + HCl$. Es tritt dabei Zerfall in Sulfanilsäure und Amidoäthylanilin ein. 2) durch Nitrosirung von Aethylanilin, Nitrirung des Nitrosoäthylanilins und Reduction der Nitroverbindungen zu Amidoäthylanilin.

Als ein Derivat des Diphenylmethans ist vielleicht das »*Viridin*« oder »*Alkaligrün*« aufzufassen, ein grüner Farbstoff, welcher entsteht, wenn man überschüssiges Benzylchlorid auf Diphenylamin wirken lässt, bis keine HCl mehr entweicht (d. h. bis Benzyldiphenylamin gebildet ist), und das so erhaltene dicke Oel auf dem Wasserbad mit Arsensäure und Salzsäure mehrere Stunden lang oxydirt. Das erhaltene Grün bildet leicht Sulfonsäuren. Ueber die Zusammensetzung wird Nichts mitgetheilt. (R. Meldola [1])). Auch Chloranil oxydirt Benzyldiphenylamin zu einem »Alkaligrün« [2]).

J. H. Stebbins [3]) hat eine ganze Reihe neuer, gelb- bis rothfärbender *Azofarbstoffe* dargestellt. (In dem citirten Referate sind nur die Namen aufgezählt mit der Bemerkung, dass auch im Original keiner der Körper eingehend beschrieben sei.)

Um *Azofarben* direct auf der Baumwollfaser zu erzeugen, behandelt man die Baumwolle (entweder nach einander oder zugleich) mit α- oder β-Naphtol resp. deren Sulfosäuren und einem Diazokörper und entwickelt hierauf die Farbe durch ein Alkali. T. und R. Holliday [4]).

Arsenobenzol erhält man nach A. Michaelis und C. Schulte [5]) leicht durch Reduction von Phenylarsenoxyd, am besten mittelst phosphoriger Säure in alkoholischer Lösung. Erhitzt man die Masse zum Sieden, so bildet sich alsbald ein Krystallbrei von reinem Arsenobenzol. Gelbe, in Alkohol schwer, in $CHCl^3$, CS^2, C^6H^6 leichter lösliche Nadeln; die Lösungen verharzen leicht. Mit Chlor entsteht direct $C^6H^5AsCl^2$. Behandelt man C^6H^5AsO mit conc. Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) so erhält man *Phenylarsenjodür* als rothe, ölige Flüssigkeit, welche bei der Reduction mit phosphoriger Säure *Jodarsenobenzol*, $C^6H^5JAs_AsJC^6H^5$, liefert. Letztere Verbindung ist sehr unbeständig und wird durch HNO^3 unter J-Abscheidung zu Phenylarsinsäure oxydirt.

Diamidosulfobenzid gibt bei der Methylirung mit HCl und CH^3OH *Tetramethyldiamidosulfobenzid*, ausserdem entsteht noch

1) Berl. Ber. **14**, 1385.
2) Patent von Meister Lucius und Brüning in Höchst, s. Berl. Ber. **14**, 1386.
3) Berl. Ber. **14**, 1719; nach Amer. chem. soc. 1880, 446.
4) Berl. Ber. **14**, 1225; Engl. P. 2757 vom 6. Juli 1880.
5) Berl. Ber. **14**, 912.

Chlormethylat, welches sich beim Erhitzen in CH^3Cl und $SO^2[C^6H^4N(CH^3)^2]$ spaltet. E. Wild[1]).

Sulfonacetsäuren erhielt S. Gabriel[2]) leicht durch Einwirkung von chloressigsaurem auf sulfinsaures Alkali nach der allgemeinen Gleichung $RSO^2Na + ClCH^2COONa = NaCl + RSO^2CH^2COONa$. Schwieriger gelang die Darstellung durch Oxydation der entsprechenden *Sulfacetsäuren*[3]) mit $KMnO^4$ (nach Claësson[4])); so gaben z. B. $C^6H^4(SCH^2COOH)^2$ und $C^6H^5CH^2(SCH^2COOH)$ überhaupt keine definirbaren Produkte. — Die auf beiden Wegen erhaltenen Säuren sind völlig identisch, was zugleich ein Beweis für die Richtigkeit der Ansicht Otto's[5]) ist, dass der durch Metall ersetzbare Wasserstoff der Sulfinsäure sich in directer Verbindung mit dem Schwefel befindet. Dargestellt wurden: *Phenylsulfonacetsäure*, C^6H^5-SO^2-CH^2COOH, aus Benzolsulfinsäure und Chloressigsäure; Schmp. 110—111°. — *p-Toluolsulfonacetsäure*, ganz analog dargestellt, krystallisirt aus Benzol in kleinen Gebilden; Schmp. 117,5—118,5°. Silbersalz, glänzende, rhombische Tafeln.

J. Herzig[6]) fand, dass bei der *Einwirkung* von *Schwefelsäure* auf *Mono- Di-* und *Tribrombenzol* bei höherer Temperatur im Allgemeinen ein Theil des Bromproductes oxydirt wird, während das freiwerdende Brom den anderen Theil höher bromirt; zugleich entstehen Sulfosäuren. Monobrombenzol gab beim Erhitzen mit der zehnfachen Menge H^2SO^4 am Rückflusskühler *Dibrombenzolsulfosäure* (1, 3, 5) und 2 *isomere Monobromdisulfosäuren*. p-Dibrombenzol lieferte unter denselben Umständen keine Sulfosäuren, da die höher bromirten Benzolsulfosäuren bei der Reactionstemperatur sehr leicht zersetzlich sind; dagegen entstanden das bei 136—138° schmelzende *Tetrabrombenzol* (1, 2, 4, 5) und *Hexabrombenzol* (Schmp. 306—308°), s-Tribrombenzol (1, 3, 5) gab hauptsächlich Hexabrombenzol. — In den beiden letzteren Fällen wurde in den abströmenden Gasen CO^2 direct nachgewiesen.

Bei der Sulfurirung des m-Chlornitrobenzols beobachteten J. Post und Chr. G. Meyer[7]) die Bildung *zweier* isomerer *m-Chlornitrobenzolsulfosäuren*, α- und β-$C^6H^3NO^2ClSO^3H$, welche sich durch Behandlung der Ba-salze mit Alkohol leicht trennen lassen, da das Salz der α-Säure in diesem Mittel leicht, dasjenige der

1) Berl. Ber. **14**, 2184.
2) Berl. Ber. **14**, 833.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 317.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 160.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 287.
6) Wien. Anz. 1881, 60; Wien. Monatsh. **2**, 192.
7) Berl. Ber. **14**, 1605.

β-Säure [1]) darin unlöslich ist. Beide Säuren, sowie die daraus durch Reduction mit $Fe(OH)^2$ erhaltenen *Amidosäuren* sind durch eine Reihe von Salzen characterisirt worden. Durch Sulfuriren von m-Chloranilin scheint nur eine von den durch Reduction der Nitrosulfosäuren erhaltenen Verbindungen verschiedene *m-Chloramidobenzolsulfosäure*, daneben aber auch eine *m-Chloramidobenzoldisulfosäure* zu entstehen. [Die Eigenschaften der α- und β-Nitrosulfosäuren, der α- und β-Amidosulfosäuren, sowie der Sulfosäure aus m-Chloranilin sind tabellarisch zusammengestellt; wir verweisen deshalb auf die Abhandlung. — Ref.]

Käufliches m-Chlornitrobenzol (Schmp. 44,4°) liefert beim Digeriren mit rauchender H^2SO^4 bei 100° *m-Chlornitrobenzolmonosulfosäure*, deren Bleisalz leicht und deren Barytsalz schwer lösliche, weisse Nadeln bildet. Wird das trockene Kaliumsalz mit PCl^5 erhitzt, so entsteht das *Chlorid*, ein gelbes, »streng« riechendes Oel, welches beim Reduciren mit Sn + HCl *m-Chloramidophenylmercaptan* liefert. Diese Base schmilzt bei 130°, ihr Chlorhydrat (fleischfarbige Nadeln) verliert im Dampfbade alle HCl; sie vermag kein Derivat des Hofmann'schen Formimidothiophenylenäthers (Methenylamidophenylmercaptan) [2]) zu bilden, NH^2- und SH-Gruppe stehen also nicht in o-Stellung zu einander. — *m-Chlornitrobenzoldisulfosäure* entsteht beim Eintragen von m-Chlornitrobenzol in gelind siedende, rauchende H^2SO^4 das durch Reduction aus dem Chlorid der Säure entstehende salzsaure *m-Chloramidophenyldisulfhydrat* gibt ebenfalls keine Methenylbase. Die nitrirte Disulfosäure ist also $C^6H^2(\overset{(1)}{N}O^2)\overset{3}{C}l(\overset{4}{S}O^3H)(\overset{5}{S}O^3H)$ constituirt. Die beim Eintragen von Chlorbenzol in rauchende H^2SO^4 sich bildende o-Chlorbenzolsulfosäure [3]) gibt mit PCl^5 ein bei 28—29° schmelzendes Chlorid dessen *Nitro*product ölig ist. Aus dem Nitrokörper gewinnt man durch Reduction salzsaures *Chloramidophenylmercaptan*, welches mit dem oben beschriebenen identisch ist. Es folgt daraus für die m-Chlornitrobenzolsulfosäure und ihre Derivate die Formel $C^6H^3(\overset{(1)}{N}O^2)\overset{(3)}{C}l(\overset{4}{S}O^3H)$. R. Allert [4]).

H. Limpricht [5]) beschreibt die Darstellung, Eigenschaften und Salze zweier *Azobenzoldisulfosäuren*. Dieselben bilden sich beim Eintragen von Azobenzol in 130° warme rauchende H^2SO^4

1) Diese Säure scheint mit der von Allert dargestellten identisch zu sein. Ref.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 281 ff.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 255.
4) Berl. Ber. **14**, 1434.
5) Berl. Ber. **14**, 1356.

und weiteres Erhitzen auf 150—170°. Die mit H^2O verdünnten und durch Kalk neutralisirten Sulfosäuren werden in die Kaliumsalze übergeführt und durch fractionirte Krystallisation derselben getrennt; das K-Salz der α-Säure ist schwer, dasjenige der β-Säure ist leicht löslich. *α-Azobenzoldisulfosäure*, $C^{12}H^8N^2(SO^3H)^2+H^2O$ bildet zerfliessliche, concentrisch gruppirte, rothe Nadeln. Dargestellt wurden: K- (+ $2H^2O$), Ba-, Ca-, Pb- (+ H^2O oder wasserfrei), Cu- (+ $6H^2O$) und Ag-Salz. *α-Chlorür*, $C^{12}H^8N^2(SO^2Cl)^2$, braunrothe, breite Nadeln vom Schmp. 222° (220°) [1]. *α-Amid*, gelbröthliche Blättchen, bei 300° noch nicht schmelzend. *α-Hydrazobenzoldisulfosäure*, $C^{12}H^{10}(SO^3H)^2$ + (?) H^2O, durch Reduction mit siedendem $SnCl^2$ aus der Azoverbindung erhalten, bildet wasserhelle, glänzende Tafeln, welche an der Luft verwittern und bei hoher Temperatur verkohlen. Von Salzen dieser Säure werden das K- (+ $3H^2O$), Ba- (+ H^2O), Pb- und Ag-Salz beschrieben. — *β-Azobenzoldisulfosäure* bildet einen Syrup; deren K-Salz krystallisirt mit $2^1/_2$ H^2O in tiefgelben Nadeln. Ba-, Ca-, Pb- und Ag-Salz sind wasserfrei. *β-Chlorür:* harte Krystalle oder feine rothe Nadeln; Schmp. 123° (125°). *β-Amid:* büschelförmig vereinigte, gelbliche Nadeln, Schmp. 258°. Eine β-Hydrazobenzoldisulfosäure konnte nicht erhalten werden. Durch P. Rodatz hat P. L. [2]) ferner die Einwirkung von HBr auf die *Diazo*verbindung der *Hydrazobenzoldisulfosäure* [3]) untersuchen lassen. Es entsteht unter diesen Umständen wahrscheinlich eine *Brombenzolsulfosäure* (?) $C^6H^4BrSO^3H$. Weder die Säure selbst noch ein Salz derselben konnten krystallisirt erhalten werden; es sind gummiartige, amorphe, leicht lösliche Massen. Das *Chlorür*, $C^6H^4BrSO^2Cl$, krystallisirt aus Aether in kleinen, harten Gebilden, welche bei 185—187° schmelzen; das *Amid* bildet weisse Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 225 bis 230°. Verf. ist selbst im Zweifel, ob die fragliche Säure in der That eine Brombenzolsulfosäure ist.

Ueber *Azophenyldi-p-sulfosäure* macht Conrad Laar [4]) ausführliche Mittheilungen. Das *Kaliumsalz* [5]) dieser Säure krystallisirt mit $2^1/_2$ H^2O und ist trichroïtisch. Die *freie Säure*, aus dem ein gelbes Pulver oder orangefarbene Blättchen bildenden Ag-Salz durch HCl abgeschieden, bildet eine zerfliessliche, dunkelrothe Krystallmasse und scheint 5 H^2O zu enthalten. Sie ist mit der α-Azo-

1) Die differirenden Angaben rühren von Heinzelmann und Moser her.
2) Berl. Ber. **14**, 1359.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 262.
4) Berl. Ber. **14**, 1928.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 304.

benzoldisulfonsäure Limpricht's identisch, dagegen verschieden von Janovsky's Säure. Die krystallwasserfreie Säure verkohlt von 150° an. Na- und NH^4-Salz krystallisiren in rothen Schüppchen resp. rectangulären Platten und sind H^2O-frei. Das *Chlorid*, $C^{12}H^8N^2(SO^2Cl)^2$, krystallisirt aus Benzol in rothen, lanzettförmigen Blättchen, schmilzt bei 222° und wird von H^2O nicht, von NaOH und C^2H^5OH nur langsam angegriffen. *Amid*, $C^{12}H^8N^2(SO^2NH^2)^2$ ist in siedendem Alkohol schwer löslich; die orangefarbigen Schuppen mit silberglänzendem Reflex verkohlen von 250° an. Bei der Reduction durch $SnCl^2$ liefert sowohl die freie Azophenyldi-p-sulfosäure als auch deren Kaliumsalz *Anilinsulfosäure*; letztere Thatsache steht mit der Angabe Limpricht's im Widerspruch. — In den Mutterlaugen von der nach Griess durch Sulfuriren von Azobenzol dargestellten Monosulfosäure fand Verf. ebenfalls Azophenyldi-p-sulfosäure. Erhitzt man ferner die Azophenylmonosulfosäure selbst mit schwach rauchender H^2SO^4, so geht sie in *Azophenyldi-p-sulfosäure* über, woraus zu schliessen ist, dass in der Monsosulfosäure die SO^3H-Gruppe in der That die p-Stellung einnimmt. — Die von Janovsky und Limpricht (s. d.) bei der Sulfurirung von Azobenzol beobachteten farblosen Krystalle, sind nach Versuchen des Verf.'s nichts als *Anilinsulfosäure*. — Durch Krystallisation aus rauchender HCl erhält man die *Anilinsulfosäure wasserfrei* in anscheinend tetragonalen Pyramiden. Aus sehr conc. Lösungen krystallisirt das anilinsulfosaure Kalium in Nadeln, welche sich beim Trocknen in die gewöhnlichen, compacten Krystalle umwandeln.

Durch Behandlung von Azobenzol (1 Th.) mit Pyroschwefelsäure (6 Th.) bei 135° und nach Abscheiden der bei dieser Reaction als Hauptproduct entstehenden Griess'schen Azobenzolmonosulfosäure durch Zusatz des vierfachen Volumens H^2O erhielt J. V. Janovsky [1]) aus den Mutterlaugen eine in orangerothen, zerfliesslichen Nadeln krystallisirende *Azobenzoldisulfosäure*. Durch Erhitzen von Azobenzol mit 5 Th. krystallisirter Pyroschwefelsäure werden bessere Ausbeuten an Disulfosäure erzielt. Die rothen Nadeln gehören dem rhombischen System an und haben die Formel $C^{12}H^8N^2(SO^3H)^2 + 2H^2O$. 1 Mol. H^2O geht im Vacuum weg; die getrocknete Säure schmilzt bei 169° und ist nicht mehr zerfliesslich. *Kaliumsalz* + 3 H^2O: orangerothe, brillantglänzende, rhombische Prismen. *Silbersalz*: wasserfreier, mikrokrystalliner, rother

1) Wien. Anz. 1881, 56; Wien. Monatsheft **2**, 219.

Niederschlag. — Es ist wahrscheinlich, dass diese neue Disulfosäure beide HSO^3-Gruppen in *einem* Benzolkern enthält.

Hydrazobenzoltetrasulfosäure, von Wilsing aus m-Hydrazobenzoldisulfosäure [1]) durch starkes Erhitzen mit rauchender H^2SO^4 gewonnen, bildet einen braunen Syrup. Mit Ausnahme des Bleisalzes sind alle Salze der Tetrasulfosäure leicht löslich in H^2O, schwer löslich in Weingeist und nicht gut krystallisirbar. Am schönsten krystallisirt da Ba-Salz, $C^{12}H^8N^2S^4O^{12}Ba^2 + 14\,H^2O$, in grossen farblosen bis gelblichen Säulen, welche beim Erhitzen auf 190° wasserfrei werden. J. Limpricht [2]).

Zum Nachweis von Phenol im Urin empfehlen Tommaso Tommasi und Donnato Tommasi [3]) die Hoppe-Seyler'sche Fichtenholzreaction (Eintauchen eines mit der Phenollösung getränkten Stäbchens in Salzsäure und Belichtung durch directes Sonnenlicht). Um die durch HCl allein öfters bewirkte schwache Färbung aufzuheben setzen Verf. der HCl eine kleine Menge $KClO^3$ zu. Die characteristische Blaufärbung des Fichtenstäbchens tritt binnen 5 Minuten ein und verschwindet erst nach vielen Stunden.

Zur Bestimmung des *Phenol* schlägt K. Seubert [4]) eine Modification des Koppeschaar'schen [5]) Verfahrens vor, welche darin besteht, die zu prüfende Phenollösung in eine mit H^2SO^4 angesäuerte Lösung von ($KBrO^3$ + 5KBr) einfliessen zu lassen, bis durch Jodkaliumstärkepapier kein freies Brom mehr nachweisbar ist. Näheres ist im Original nachzulesen.

Eduard Hirschsohn [6]) prüfte das Verhalten des *Phenols* und *Thymols* gegen verschiedene Reagentien (Millon's Reagens, Chlorkalk und NH^3, Chlorsoda, Chlorwasser, Bromwasser, Chlorgold, Chlorplatin und Salpetersäure). Zur Unterscheidung beider Phenole können besonders $AuCl^3$ (Trübungen in Thymollösungen bis zu einer Verdünnung von 1 : 50000), $PtCl^4$ (ebenso; Grenze 1 : 64000) und HNO^3 (Gelbfärbung und Trübung in Thymollösung; Grenze 1 : 32000) dienen. Man lässt die Reactionen in sehr verdünnten Lösungen vor sich gehen.

K. Birnbaum und Gr. Lurie [7]) versuchten durch Zufügung von $ZnCl^2$ die Darstellung des Cyanursäuredioxyphenylenäthers aus Resorcin und Cyanursäure zu erleichtern, erhielten aber an Stelle des erwarteten Cyanursäureäthers *Phenylenkohlensäureäther*, $C^6H^4CO^3$.

1) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 262.
2) Berl. Ber. **14**, 1543.
3) Berl. Ber. **14**, 1834.
4) Arch. Pharm. [3] **18**, 321.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 249.
6) Berl. Ber. **14**, 2306; nach Pharm. Journ. und Trans. (3) Nr. 576, **21**.
7) Berl. Ber. **14**, 1753.

Diesen Aether, eine amorphe, in ätzenden Alkalien zu einer prachtvoll grün fluorescirenden Flüssigkeit lösliche Masse, erhält man auch durch Einwirkung von flüssigem Phosgen auf Resorcin.

Wird Phenol mit Chlorzink auf ca 350° erhitzt, so entsteht (nach Angaben von V. Merz und W. Weith [1])) *Diphenyläther* [2]), $C^6H^5{-}O{-}C^6H^5$. Zur Reinigung der Verbindung wird das Rohproduct mit H^2O-dämpfen destillirt, das übergehende Oel mit Lauge geschüttelt und der in Laugen unlösliche Theil fractionirt destillirt. Ausbeute an reinem Aether vom Sdp. 252—254° und Schmp. 28° = 5—6 %. *Dibromdiphenyloxyd* krystallisirt in glimmerähnlichen Blättchen vom Schmp. 58,5°. Der Diphenyläther entsteht auch bei der Destillation von Phenol mit $AlCl^3$; hierbei bilden sich gleichzeitig *Benzol* und *Methylendiphenyloxyd*, $CH^2(C^6H^4)^2O$; weisse Blättchen vom Schmp. 98,5°; Sdp. 315° (corr.) JH reducirt die Verbindung nicht; CrO^3 oxydirt dieselbe zu dem *Phenylätherketon* (*Carbonyldiphenyloxyd*) $CO(C^6H^5)^2O$, welches in laugen, weissen Nadeln vom Schmp. 173—174° krystallisirt, unverändert sublimirt und destillirt. Mit Alkali geschmolzen liefert das Keton Phenol und Salicylsäure. Die beiden *Naphtole* liefern beim Erhitzen mit $ZnCl^2$ oder beim Sieden unter Einleitung von trocknem HCl-Gas viel leichter als Phenol die entsprechenden Aether. Der *Di-α-naphtyläther*, $C^{10}H^7{-}O{-}C^{10}H^{17}$, bildet farblose Blättchen und schmilzt bei 109—110°; gleichzeitig mit dieser Verbindung entsteht stets *α-Dinaphtylenoxyd*, $C^{20}H^{12}O$ (Schmp. 182°). Der *Di-β-naphtyläther* schmilzt bei 104—105°; unter obigen Bedingungen erfolgt seine Bildung ausschliesslich, β-Dinaphtylenoxyd entsteht hierbei nicht. Werden die beiden Naphtole am Rückflusskühler längere Zeit gekocht, so entstehen α- resp. *β-Dinaphtylenoxyd* [3]). (Schmp. der farblosen α-Verbindung 182—182,5°; die *reine* β-Verbindung ist ebenfalls farblos und schmilzt bei 161°, nicht bei 155°.) Neben dem β-Dinaphtylenoxyd entsteht immer auch der entsprechende Dinaphtyläther, während diess bei der α-Verbindung nicht der Fall ist. Wie aus den Versuchen hervorgeht, begünstigt der freie Sauerstoff der Luft zwar das Entstehen der Dinaphtylenoxyde; allein ihre Bildung erfolgt auch in geschlossenen Röhren beim Erhitzen auf 350—400°, indem der Naphtolsauerstoff in Reaction tritt d. h. ein Theil des Naphtols zu Naphtalin reducirt wird: $3C^{10}H^7OH = C^{20}H^{12}O + C^{10}H^8 + 2H^2O$. Mit Pikrinsäure liefern die 4 zuletzt

1) Berl. Ber. **14**, 187.
2) Berl. Ber. **8**, 747.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 461.

beschriebenen Oxyde rothgefärbte, gut krystallisirende Verbindungen, nämlich: $(C^{10}H^7)^2O \cdot 2C^6H^2(NO^3)^3OH$ (α-Verbindung Schmp. 114,5 bis 115°; β-Verbindung Schmp. 122—122,5°) und $(C^{10}H^6)^2O \cdot 2C^6H^2(NO^3)^3OH$ (α-Verbindung Schmp. 173°; β-Verbindung Schmp. 170—171°).

Ueber eine neue Klasse von *Phenolfarbstoffen*, durch Einwirkung von *Nitrosodimethylanilin* auf *Phenole* [1]), welche keine Methylgruppen enthalten, entstehend, berichtet R. Meldola [2]) jetzt ausführlicher. Verf. beschreibt die Darstellung des *β-Naphtolvioletts*, das nach der Gleichung: $(CH^3)^2NC^6H^4NO + C^{10}H^7OH = (CH^3)^2NC^6H^4N{=}C^{10}H^5OH$ entsteht, so wie die Eigenschaften und

β-Naphtolviolett(base)

Salze (Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat) desselben. Die freie Base ist ein dunkles, amorphes, in Benzol mit rother Farbe lösliches Pulver, welches bei der Reduction eine leicht zersetzliche Leukoverbindung liefert.

Nach einem Patente von H. Köchlin und O. N. Witt [3]) werden *blaue* und *violette Farbstoffe* erhalten: 1) Durch Einwirkung der tertiären, aromatischen Nitrosoamine oder der Nitrosophenole, sowie der sogen. Chinonchlorimide auf alkalische Lösungen von *Phenolen* bei gewöhnlicher Temperatur oder besser auf Zusatz von Reductionsmitteln (Zn, SnO, Traubenzucker etc.) 2) Durch Oxydation schwach alkalischer, neutraler oder (essig-) saurer Mischungen von Phenolen mit p-Amidophenolen oder p-Amidoaminen. (Die letzteren können von primären, secundären oder tertiären, aromatischen Monoaminen abstammen.) So liefern z. B. Amidodimethylanilin und Phenol oder α-Naphtol grünstichig- resp. reinblaue Farben. Anstatt diese Farbstoffe zuerst darzustellen, kann man dieselben auch direct auf der Faser erzeugen.

A. Weddige [4]) beschreibt einige neue *Aethylenäther* des *Phenols* und der *Nitrophenole*. Die Verbindungen werden auf dieselbe Weise wie die früher beschriebenen Derivate des p-Nitrophenols [5]) dargestellt. Beschrieben werden folgende Aether und Derivate derselben: *Bromäthylenphenyläther*, $Br_C^2H^4_OC^6H^5$, farblose, characteristisch riechende Krystalle, Schmp. 39°, Sdp. 240—250° (unter Zersetzung siedend); leicht flüchtig mit H^2O-Dämpfen. Mit alkoholischem NH^3 auf 100—120° erwärmt geht diese Verbindung

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 477.
2) Ch. Soc. J. 1881, 37.
3) Berl. Ber. **14**, 2714; D. R.P. 15915 vom 19. März 1881.
4) J. pr. Ch. [2] **24**, 241.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 270.

in *Imidodiäthylenphenyläther*, $HN(C^2H^4{-}O{-}C^6H^5)^2$ über; dickflüssiges, stark basisches Oel. Die Salze sind meist schwer löslich in H^2O, das Acetat ausgenommen. — *Aethylenphenyl-o-nitrophenyläther*, $C^6H^5O{-}C^2H^4{-}OC^6H^4(NO^2)$, aus Bromäthylenphenyläther und o-Nitrophenolkalium, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen (Schmp. 86°), *Bromäthylen-o-nitrophenyläther*, $Br{-}C^2H^4{-}O{-}C^6H^4NO^2$, grosse, dicke, hellgelbe Prismen vom Schmp. 43,5°. Ueberschüssiges alkoholisches Ammoniak führt den Bromäther theilweise in *Amidoäthylen-o-nitrophenyläther*, $NH^2{-}C^2H^4{-}OC^6H^4(NO^2)$ (Blättchen oder Tafeln von prachtvoll zinnoberrother Farbe, Schmp. 72—73°), theilweise in *Imidoäthylen-o-nitrophenyläther*, $NH(C^2H^4{-}O{-}C^6H^4NO^2)^2$ (gelbe Nadeln, Schmp. 191—192°) über. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid liefert der Amidoäther eine *Monobenzoyl*verbindung, $C^7H^5ONH{-}C^2H^4{-}OC^6H^4NO^2$, welche in orangegelben Blättchen vom Schmp. 94—95° krystallisirt, und eine *Dibenzoyl*verbindung; letztere bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 121—122°. Der durch Reduction mit Sn + HCl aus der Monobenzoylverbindung entstehende *Anhydrobenzoylamidoäthylen-o-amidophenyläther* (wahrscheinlich $C^2H^4\begin{matrix}{-NH}\searrow\\ \searrow O{-}C^6H^4N\nearrow\end{matrix}C{-}C^6H^5$) krystallisirt aus Benzol in schwach violetten Schuppen; Schmp. 149—151°. *Oxäthylen-o-amidophenyläther*, $HO.C^2H^4{-}OC^6H^4NH^2$, wird durch Reduction mit Sn + HCl aus dem *Benzoësäureäther* des Oxäthylen-o-nitrophenyläthers, $C^7H^5O{-}O{-}C^2H^4{-}OC^6H^4NO^2$ (seideglänzende Nadeln vom Schmp. 76—77°) erhalten und bildet farblose Blättchen vom Schmp. 89—90°. Reducirt man den obigen Benzoësäureäther mittelst Zinkstaub und Ammoniak so entsteht der Körper $C^7H^5O{-}O{-}C^2H^4{-}OC^6H^4NH^2$ (Nadeln, Schmp. 98°). — *Bromäthylen-p-nitrophenyläther* (Schmp. 63—64°) reagirt mit alkoholischem NH^3 unter Bildung einer *Amido*verbindung, $NH^2{-}C^2H^4{-}OC^6H^4NO^2$; grosse, gelbe Schuppen vom Schmp. 108—109°. — *Bromäthylen-m-nitrophenyläther:* perlmutterglänzende Blättchen, Schmp. 39°.

Ueber *zwei neue Mononitrophenole*, von F. Fittica [1]). Ausführliche Abhandlung.

p-Nitroanisol, $C^6H^4(NO^2)OCH^3$, (Schmp. 52°) erhielt Willgerodt [2]) durch rasches Erhitzen von p-Nitrochlorbenzol mit Aetzkali und überschüssigem Methylalkohol auf 150—200° in zugeschmolzenen Röhren. Nach dem Verjagen des Methylalkohols de-

---

1) J. pr. Ch. [2] **24**, 1; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1880, 269; 270; 271.

2) Berl. Ber. **14**, 2632; vergl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1879, 312.

stillirt man den in Wasser unlöslichen Theil des Reactionsproductes im H^2O-dampfstrom, wobei der Aether übergeht. In den mit H^2O-dämpfen nicht flüchtigen Rückständen fand sich *Dichlorazobenzol* (Schmp. 185°), welches durch Auskochen der Masse mit Eisessig erhalten werden konnte. Beim Kochen mit CH^3OH und KOH geht die Umwandlung des p-Nitrochlorbenzols nur äusserst langsam vor sich; als Nebenproduct trat dabei *Dichlorazoxybenzol* (Schmp. 156°) auf. — Auf ganz analoge Weise lässt sich *p-Nitrophenetol*, $C^6H^4(NO^2)OC^2H^5$, darstellen. Die Verbindung krystallisirt in kurzen, dicken Prismen und schmilzt bei 59°. Als Hauptproduct bei dieser Reaction entsteht *Dichlorazobenzol*, $C^6H^4ClN{=}NC^6H^4Cl$ (Schmp. 185°), dessen Darstellung nach dieser Methode sehr zu empfehlen ist.

p-Brom-o-nitrophenetol entsteht beim Nitriren von p-Bromphenetol; hellgelbe Nadeln vom Schmp. 47°. Durch Bromiren von p-Nitrophenetol bildet sich bei 55° schmelzendes *o-Brom-p-nitrophenol*. In ähnlicher Weise lassen sich *2 Chlornitrophenetole* darstellen; eines ist bereits beschrieben [1]), das andere, *o-Chlor-p-nitrophenol*, krystallisirt in weissen Nadeln vom Schmp. 78°. Die Verbindungen lassen sich durch Reduction mit Sn + HCl in Amidokörper überführen. Edw. J. Hallock [2]).

Richard Möhlau und P. Oehmichen [3]) versuchten das Gerver'sche [4]) Tribromtoluidin aus o-Toluidin darzustellen, konnten aber dessen Existenz nicht bestätigen, dagegen erhielten sie leicht das bei 50° schmelzende *Dibrom-o-toluidin*. — *o-Amidophenetol* (Sdp. 229°) liefert beim Bromiren in siedender Eisessiglösung *Dibrom-o-amidophenetol*, $C^6H^2\overset{1}{(OC^2H^5)}\overset{2}{(NH^2)}\overset{3}{Br}\overset{5}{Br}$; weisse Prismen vom Schmp. 52,5°, unverändert destillirbar. Analog wird *Tribrom-o-amidophenetol* (am wahrscheinlichsten $C^6H\overset{1}{(OC^2H^5)}\overset{2}{(NH^2)}\overset{3}{Br}\overset{4}{Br}\overset{5}{Br}$) erhalten; lange seideglänzende Nadeln vom Schmp. 77°, welche bei der Destillation sich völlig zersetzen. *Dibromdiazophenetolnitrat* bildet prismatische Nadeln, welche bei 101,5° explodiren und beim Kochen mit H^2O in *Dibromphenetol*, $C^6H^3\overset{1}{(OC^2H^5)}\overset{3}{Br}\overset{5}{Br}$ (Sdp. 268°) übergehen. Ganz ebenso verhält sich *Tribromdiazophenetolnitrat* (rhombische Blättchen, bei 92° verpuffend); es lieferte *Tribromphenetol* (derbe, farblose Prismen; Schmp. 72,5°).

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 268.
2) Berl. Ber. **14**, 36; Amer. Ch. J. **3**, 20.
3) J. pr. Ch. [2] **24**, 476.
4) Ann. Ch. **169**, 379.

Ueber die fäulnisswidrigen Eigenschaften der *Pikrinsäure*, von J. Chéron [1]).

Die gasförmigen Zersetzungsproducte des *Kaliumpikrats* bestehen aus HCN, CO^2, CO, CH^4, H und N; die procentische Zusammensetzung des Gasgemenges schwankt je nach der Grösse des bei der Explosion im geschlossenen Raum eintretenden Drucks. Der feste Rückstand besteht aus K^2CO^3, C und KCN (24,3—29,8 %). Sarrau und Vieille [2]).

Aus der ausführlichen Abhandlung von Otto Mühlhäuser [3]) über *o-Anisidin* und *Amidodimethylhydrochinon* [4]) ist Folgendes nachzutragen. *Anisidinjodhydrat:* lange spiessförmige Krystalle. Neutrales *Sulfat:* röthliche, derbe Gebilde. *Nitrat:* Blätter von rhomboëdrischem Habitus. *Oxalat:* grosse, röthliche Krystalle. *Pikrat:* goldgelbe, glänzende Nadeln, schwer löslich. *Nitroacetanisid*, $C^6H^3(NO^2)(OCH^3)NH(C^2H^3O)$, bildet sternförmig gruppirte Nadeln vom Schmp. 143°. *Monomethylanisidin* (nicht völlig rein erhalten) siedet gegen 220° und gibt gut krystallisirende Salze; Chloroplatinat: gelbe kurze, dicke Prismen. *Dimethylanisidin* (Sdp. 210—212°, spez. Gew. 1,016 bei 23°). Chloroplatinat: goldgelbe, in H^2O schwer lösliche Krystalle. *Trimethylanisyliumjodür:* orthorhombische, perlmutterglänzende Tafeln. — *Amidodimethylhydrochinon*, $C^6H^3(OCH^3)^2NH$, wird durch Reduction des Nitrodimethylhydrochinons [5]) mittelst Sn + HCl erhalten und bildet farblose, grünlichwerdende, atlasglänzende Schuppen (Schmp. 81°). Chlorhydrat: wasserfreie, seideglänzende Nadeln.

C. Böhmer [6]) beschreibt eine Anzahl *Diazophenolderivate*. *p-Diazophenolbromhydrat*, aus p-Amidophenolbromhydrat durch Einleiten von N^2O^3 erhalten, bildet dicke Nadeln; mit $PtBr^4$ bildet der Körper ein Doppelsalz $[C^6H^4(OH)N^2Br]^2PtBr^4$, welches in wasserfreien ziegelrothen Nadeln krystallisirt, unter Umständen aber in blutrohen, monoklinen Säulen mit 8 H^2O. *p-Diazophenolsulfat:* schneeweisse, seideglänzende Nadeln. — *p-Diazodibromphenol*, $C^6H^2Br^2\langle{}^{O}_{N=N}\rangle$, entsteht beim Versetzen eines Diazophenolsalzes mit Bromwasser oder beim Erwärmen von Diazophenolnitrat mit HBr-Säure, im letzteren Falle entstehen zugleich Diazophenol-

1) Arch. Pharm. [3] **18**, 233; nach Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **2**, 472.
2) Compt. rend. **93**, 61.
3) Ann. Ch. **207**, 335.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 244; 245; 270; 271; 272; 300.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 315.
6) J. pr. Ch. [2] **24**, 449.

bromhydrat, H^2O, NO^2 und NO. Der Körper bildet beim Fällen voluminöse gelbe Flocken, verpufft bei 137° und krystallisirt aus heissem H^2O oder Alkohol in gelben Prismen. — *Bromhydrat:* $C^6H^2Br^2\langle{}^{OH}_{N^2Br}$ + H^2O, lange, röthlich schimmernde Nadeln. *Chloroplatinat* des Bromhydrats: $[C^6H^2Br^2N^2OHBr]^2PtCl^4$, goldglänzende, rhombische Blättchen. *Sulfat:* $C^6H^2Br^2\langle{}^{OH}_{N^2SO^4H}$, zarte, blassrothe Nadeln. — *o-Diazodibromphenol,* auf dieselbe Weise wie die p-Verbindung erhalten, bildet ein orangerothes, krystallines Pulver, welches bei 127—128° verpufft und weit unbeständiger ist als das p-Derivat. Das *Bromhydrat* krystallisirt in kleinen, gelben, warzenförmig gruppirten Gebilden. — Kocht man p-Diazodibromphenol mit einer bei 120—125° siedenden $CaCl^2$-Lösung (bei 100° findet *keine* Einwirkung des H^2O statt), so geht dasselbe unter N-Entwicklung theilweise in *Dibromhydrochinon* über, welches durch Oxydation mit $FeCl^3$ in ein bei 76° schmelzendes *Dibromchinon* übergeführt wird. *p-Diazodibromphenolsulfosaures* Natron, $C^6H^2Br^2\langle{}^{OH}_{N^2SO^3Na}$ + 2 H^2O, wird durch Einwirkung der freien Diazoverbindung auf Natriumbisulfit gewonnen und bildet kleine gelbe Nadeln. Das aus demselben durch doppelte Umsetzung zu erhaltende *Barium*salz krystallisirt mit $5H^2O$ in schön goldglänzenden Schüppchen. *Silber*salz: gelbe Nadeln. — Mit reducirenden Agentien behandelt geht das p-Diazodibromphenol in *p-Amidodibromphenol* (einen schneeweissen, mikrokrystallinen Niederschlag) über, dessen *Chlorhydrat* glänzende, farblose Tafeln bildet. Merkwürdigerweise gibt diese Base bei der Diazotirung nicht wieder das ursprüngliche Diazodibromphenol, sondern nur ein *Isomeres* desselben. Der neue Körper ist dunkel graugelb, verpufft bei 145°, ist in H^2O unlöslich, krystallisirt aus Alkohol in zarten Nädelchen und gibt mit Natriumbisulfit schmale Tafeln des sulfosauren Natriumsalzes. — Zinkstaub und Eisessig reduciren die freien Diazodibromphenole zu *Hydrazinen.* *Phenolbromphenyläther* entsteht aus Diazophenolsulfat nach folgender Reaction: $2C^6H^4(OH)N^2SO^4H + HBr = C^6H^4(OH)_O_C^6H^4Br + 2H^2SO^4 + 2N^2$. Wasserhelles Oel von durchdringendem, anhaftendem Geruch; in H^2O kaum löslich; Sdp. 182—186°. HNO^3 scheint den Körper in o-Nitrophenol überzuführen.

Auf Grund einer genauen vergleichenden Untersuchung des gewöhnlichen *Oxyazobenzols* und des aus dem Azoxybenzol durch

Umlagerung entstandenen Productes [1]) geben O. Wallach und L. Kiepenheuer [2]) an, dass *beide* Körper *identisch* sind. Beide Verbindungen schmelzen bei 152°; ihre *Acetyl*derivate krystallisiren in orangefarbigen Blättern vom Schmp. 84—85°. Durch Behandlung der beiden Oxyazobenzole verschiedenen Ursprungs mit HNO^3 (spez. Gewicht 1,2) entsteht ein *Dinitroproduct* (Dinitrophenol?), welches übereinstimmend nach dem Sublimiren bei 110—111° schmilzt. — Das Product $C^{12}H^{10}N^2O^2$ der Einwirkung von PCl^5 auf Oxyazobenzol krystallisirt in gelben Nadeln und wird durch Natrium in alkoholischer Lösung in Oxyazobenzol zurückverwandelt.

Durch Einwirkung von Benzolsulfosäurechlorid (1 Mol.) auf Phenol (1 Mol.) in Gegenwart von Zinkstaub erhielt Cesare Schiaparelli [3]) statt des erwarteten Oxysulfobenzids nichts als den *Benzolsulfosäurephenyläther* (seidenglänzende Täfelchen vom Schmp. 35°). Auf analoge Weise, jedoch meistens das Zink durch Zinkchlorid ersetzend, stellte Verf. noch eine grössere Anzahl *Phenyläther* dar und erzielte Ausbeuten von ca 90 % der Theorie; so z. B. Phenolbenzoat (85 %), Phenolacetat (95 %) Phenylphosphat; *p-Nitrophenolbenzoat* (farblose Nadeln, Schmp. 142°); *o-Nitrophenolbenzoat* (monokline Prismen, Schmp. 55°). *Benzolsulfosäurephenyläther* liefert beim Nitriren Benzolsulfosäure-p-nitrophenyläther und ein Trinitroproduct $C^6H^4(NO^2)SO^2_O_C^6H^3(NO^2)^2$ [4]). Verf. stellte schliesslich durch Einwirkung von 1 Mol. Phenol auf 2 Mol. Benzolsulfosäurechlorid bei Gegenwart von Zink eine bei 123° schmelzende Verbindung dar, welche der Benzolsulfosäureäther des *Oxysulfobenzids* zu sein scheint.

Ferd. Tiemann und Paul Koppe [5]) haben eine Untersuchung der *Bestandtheile des Holztheer's* begonnen. Die vorliegende erste Mittheilung enthält eine Zusammenstellung der seither auf diesem Gebiete ausgeführten Arbeiten, ferner eine Uebersicht der bis jetzt mit Sicherheit nachgewiesenen Verbindungen der zwischen 180—300° siedenden Fraction der sauren Holztheeröle und schliesslich eine Beschreibung des von Verff. eingehaltenen Verfahrens der Verarbeitung der rohen, sauren Holztheeröle vom Sdp. 195—240°. Zur vorläufigen Trennung der Bestandtheile dieser Oele in *indifferente* und *saure* (phenolartige) Verbindungen behandelt man dieselben zunächst mit Aether und wässriger Kalilauge

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 257.
2) Berl. Ber. 14, 2617.
3) Gazz. ch. it. 11, 65.
4) Vom Verf. ohne experimentelle Begründung angenommen. — Ref.
5) Berl. Ber. 14, 2005.

und hierauf die aus der Kalilauge wieder abgeschiedenen Phenole wiederholt mit alkoholischem Kali. Durch letztere Behandlung wird eine Trennung der *Guajacolöle*, deren Kaliverbindungen in Alkohol unlöslich, von den *Kreosolölen*, deren Kalisalze in Alkohol löslich sind, bewirkt. Jede der 3 Hauptpartieen wurde durch Destillation in Fractionen von 5 zu 5 Grad gespalten und die Dampfdichte der einzelnen Fractionen bestimmt. Verff. kommen hiernach zu dem Schlusse, dass die indifferenten Oele keineswegs ausschliesslich aus den (neutralen) Methyläthern der Holztheerphenole bestehen, sondern auch Kohlenwasserstoffe enthalten, dass ebenso die Kreosolöle nicht nur Kresole und Homologe enthalten, sondern wahrscheinlich auch Guajacol und dessen Homologe, und dass schliesslich die Guajacolöle wesentlich aus Guajacol, bei 200 bis 205° siedend, Kreosol, bei 215—225° siedend, und einem über 230° siedenden Homokreosol bestehen.

Mit Hülfe der Chloroformreaction haben F. Tiemann und Paul Koppe[1]) *Protocatechualdehyd*, $C^6H^3(\overset{1}{C}OH)(\overset{3}{O}H)(\overset{4}{O}H)$, aus Brenzcatechin dargestellt. Der Aldehyd besitzt alle Eigenschaften der von Fittig und Remsen[2]) beschriebenen Verbindung, schmilzt bei 150° und gibt die für Brenzcatechinderivate characteristische grüne $FeCl^3$-Reaction. — *Guajacol*, $C^6H^4(\overset{1}{O}CH^3)(\overset{2}{O}H)$, aus Theerguajacolölen isolirt (vergl. oben) gibt mit Brom in alkoholischer Lösung *Tribromguajacol;* seideglänzende Nadeln vom Schmp. 102°. *Methylguajacol* (Dimethylbrenzcatechin) Sdp. 205°. Die hieraus dargestellte *Dibrom*verbindung krystallisirt in Prismen und schmilzt bei 92—93°; es ist noch unentschieden, ob sie mit Matsmoto's[3]) Dibromdimethylbrenzcatechin identisch ist oder nicht. *Aethylguajacol;* farblose Flüssigkeit vom Sdp. 213°. Schüttelt man Guajacolkalium mit Kaliumpyrosulfat, so entsteht *guajacolschwefelsaures* Kalium; feine, weisse, sehr unbeständige Nadeln. Beim Sulfuriren liefert Guajacol zwei *Monosulfosäuren*, welche sich durch Ueberführen in die Kaliumsalze und Auskochen derselben mit 96-procentigem Alkohol leicht trennen lassen. Das *leicht* lösliche Kaliumsalz krystallisirt überhaupt nicht, es bildet einen dicken Syrup. Das andere, *unlösliche* Salz wird durch Umkrystallisiren aus 60-procentigem Weingeist in schönen, luftbeständigen Prismen erhalten. *Acetguajacol:* farblose Flüssigkeit vom Sdp. 235—240°.

1) Berl. Ber. **14**, 2015.
2) Ann. Ch. **159**, 148.
3) Jahresber. f. r. Ch. **1880**, 311.

— Mit Chloroform in sehr verdünnter alkalischer Lösung gekocht, liefert das Guajacol *β-m-Methoxysalicylaldehyd*, $C^6H^3(\overset{1}{COH})(\overset{2}{OH})(\overset{3}{OCH^3})$ (mit H^2O-dämpfen flüchtige, bei 264—268° siedende Flüssigkeit, alle Reaction der Salicylaldehydderivate zeigend)[1] und *Vanillin*, $C^6H^3(\overset{1}{COH})(\overset{3}{OCH^3})(\overset{4}{OH})$ *(m-Methoxy-p-oxybenzaldehyd)*, welches bei der Destillation mit H^2O-dämpfen im Kolben zurückbleibt. — *Kreosol*, aus dem Holztheeröl abgeschieden (bei 220—224° siedend, ist eine farblose, dickliche Flüssigkeit, welche in allen Reactionen mit dem Guajacol übereinstimmt. Beim Schmelzen mit Kali oder durch Einwirkung von rauchender JH-Säure gibt der Körper *Homobrenzcatechin*. *Methylkreosol*[2]) siedet bei 214—218°. *Acetkreosol*[3]). — Beim Sulfuriren des Kreosols scheint nur eine *Sulfosäure* zu entstehen, deren *Kalium*salz (feine weisse, zu Warzen vereinigte Nadeln) bereits von Biechele[4]) beschrieben worden ist. *m-Homo-β-m-methoxysalicylaldehyd*, $C^6H^2(\overset{1}{COH})(\overset{2}{OH})(\overset{3}{OCH^3})(\overset{5}{CH^3})$, bildet ein gelbliches, bei 270—275° siedendes Oel, welches alle Eigenschaften der Salicylaldehydderivate besitzt und mit Hülfe der Chloroformreaction aus dem Kreosol zu gewinnen ist. Als Nebenproduct konnte in diesem Falle nur Vanillin aufgefunden werden, welches offenbar einem Guajacolgehalt des Kreosols seine Entstehung verdankte.

Ueber »*Nitroresorcine*« berichten B. Benedict und A. v. Hübl[5]) *Dinitroresorcin*[6]), aus Dinitrosoresorcin[7]) durch Oxydation mit N^2O^3 erhalten, bildet hellgelbe Blättchen vom Schmp. 142°. Der Körper wird, ebenso wie die Dinitrosoverbindung selbst, schon durch verdünnte HNO^3 (1 : 10) leicht in *Trinitroresorcin* übergeführt; Schwefelammon reducirt das Dinitroderivat zu *Nitroamidoresorcin* (schwarzbraune Krystalle, Schmp. 170°), dessen Alkalisalze schon in der Kälte Silberlösung reduciren. Das *Ammon*salz bildet kleine, dunkelviolette Nadeln und verliert bei 100° alles NH^3. Mit Säuren bildet das Nitroamidoresorcin ebenfalls Salze. — *Dinitroamidoresorcin (Styphnaminsäure)* entsteht aus Trinitroresorcin (Styphninsäure) durch partielle Reduction mit Schwefelammon; kupferrothe, glänzende, in Alkalien und Säuren lösliche Blättchen, Schmp. ca

1) F. T. wird die Derivate dieses Aldehyds noch genauer untersuchen.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 282.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 338.
4) Ann. Ch. **151**, 112.
5) Wien. Anz. 1881, 102; Wien. Monatsh. **2**, 323.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 294.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 277; vergl. auch denselben Jahrgang pag. 336.

190° (unter Zersetzung). *Dinitrodiazoresorcin*, $C^6H(NO^2)^2(OH)\langle{N=N \atop O}\rangle$, kann ebenso leicht aus Mono-, als auch aus Dinitroamidoresorcin durch Behandlung mit überschüssigem KNO^2 gewonnen werden. Das *Kalium*salz krystallisirt H^2O-frei in gelben Nadeln oder mit 1 Mol. H^2O in braunen Prismen mit blauem Reflex. Die *freie* Diazoverbindung krystallisirt in triklinen, gelben Säulen. Beim Erhitzen verpuffen beide Verbindungen sehr heftig. *Mononitrodiazoresorcin* scheidet sich als brauner, krystalliner Niederschlag aus, wenn Nitroamidoresorcin durch die genau berechnete Menge Nitrit diazotirt wird. — Kalilauge zersetzt Dinitrodiazoresorcin in der Siedhitze; es entsteht *Tetranitrodiresorcin*, $(OH)^2(NO^2)^2HC^6-C^6H(NO^2)^2(OH)^2$ (körnige Krystalle, Schmp. 268°; saures K-Salz: rothe Nadeln, neutrales K-Salz: dunkelgrüne, metallglänzende Krystalle) und wahrscheinlich ein neues *Dinitroresorcin* (hellbraune, grosse, glänzende Blätter, Schmp. 210°, sublimirbar).

Bindschedler und Busch [1]) liessen sich ein Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Halogene auf *Azoderivate* des *Resorcins* patentiren. Die Azoderivate des Resorcins werden entweder durch Behandlung mit concentrirter, mit salpetriger Säure gesättigter Schwefelsäure dargestellt oder durch Einwirkung von Nitrosophenolen auf Resorcin erhalten. Aus den Azoderivaten werden in alkalischer Lösung Brom (u. s. w.) -Derivate hergestellt und in die Natron- oder Kalisalze übergeführt. Das Bromderivat bildet einen *blauvioletten* bis *blauen*, prachtvoll fluorescirenden *Farbstoff*.

Resocyanin, $C^{21}H^{18}O^6$, nennt Max Wittenberg [2]) eine Substanz, welche Er durch Erhitzen von Resorcin mit Citronensäure und conc. H^2SO^4 auf 180° erhielt. Man verdünnt die Schmelze mit H^2O und kocht die dadurch abgeschiedene Masse mit 3- bis 5-procentiger Salzsäure aus, wobei der neue Körper in Lösung geht. Gelbliche Nadeln vom Schmp. 185° in Alkalien farblos mit prachtvoll blauer Fluorescenz löslich. *Hexabromid:* rosarothe Blättchen vom Schmp. 250°. *Diacetyl*derivat: atlasglänzende, weisse Nadeln, Schmp. 150°. Bezüglich der Constitution der Verbindungen sei auf die Abhandlung verwiesen.

Resorcindisulfosaures Barium: $C^6H^2(OH)^2(SO^3)^2Ba+3^1/_2H^2O$, monokline, nahezu farblose Krystalle mit stark gekrümmten Flächen.

---

1) Berl. Ber. **14**, 1589; D. R.P. 14622 vom 30. Dezember 1880. 2) J. pr. Ch. [2] **24**, 125.

*Kalium*salz: $C^6H^2(OH)^2(SO^3K)^2 + H^2O$, farblose, luftbeständige monokline, säulenförmige Krystalle; eine Modification mit $4H^2O$ verwittert an der Luft und geht in das Salz mit 1 Mol. H^2O über. *Natrium*salz, dem K-salz sehr ähnlich und ebenfalls monoklin, jedoch nur Zwillinge von tafelförmigem Habitus bildend. *Kupfer*salz: $C^6H^2(OH)^2(SO^3)^2Cu + 10H^2O$, grünliche, trikline, flache Prismen; verwitternd. *Blei*salz: $C^6H^2(O^2Pb)(SO^3)^2Pb + 4H^2O$; farblose, in H^2O unlösliche Schuppen. — In der Kalischmelze verliert resorcindisulfosaures Kalium zunächst nur eine Sulfogruppe und bildet *resorcinmonosulfosaures Kalium*, $C^6H^3(OH)^2SO^3K + 2H^2O$, gelbe, verwitternde Masse. Bei fortgesetztem Schmelzen entstehen nur geringe Mengen von Phloroglucin. Mit Jod und Alkohol digerirt, liefern die resorcinsulfosauren Kaliumsalze *jodresorcinsulfosaure* Salze, nämlich $C^6HJ(OH)^2(SO^3K)^2$ (farblose Nadeln) und $C^6H^2J(OH)^2SO^3K + 3H^2O$ (mikrokrystallin, hygroskopisch). — Durch Einwirkung von KNO^2 auf resorcindisulfosaures Kalium in mit Essigsäure versetzter Lösung entstehen verschiedene gut charakterisirte Producte, deren Untersuchung noch nicht beendet ist. Heinrich Fischer [1]).

Hydrochinon- und *Orcinäther* verhalten sich gegen N^2O^3 ähnlich wie Pyrogallussäureäther (s. diese). P. Weselsky und R. Benedict [2]) beschreiben folgende Producte: *Mononitrohydrochinonmonomethyläther:* $C^6H^3(NO^2)(OCH^3)OH$ orangegelbe Nadeln, Schmp. 83°, dem o-Nitrophenol ähnlich riechend. *Dinitro*äther: $C^6H^2(NO^2)^2(OCH^3)OH$, grünliche flache Nadeln vom Schmp. 102°. *Mononitrohydrochinonmonoäthyläther:* $C^6H^3(NO^2)(OC^2H^5)OH$, hochgelbe, bei 83° schmelzende Nadeln. Das *Amido*product desselben liefert ein in grossen compacten Krystallen zu erhaltendes Chlorhydrat. *Dinitro*derivat: $C^6H^2(NO^2)^2(OC^2H^5)OH$, bräunlichgelbe Nadeln, Schmp. 71°. — Die *Orcinäther* geben ganz dieselben Producte und zwar *zwei Mononitro*substitutionsproducte und in geringer Menge einen *ätherlöslichen, ziegelrothen Farbstoff.* $CH^3C^6H^2(NO^2)(OC^2H^5)OH$: a) mit H^2O-dämpfen flüchtig; gelbe Nadeln, Schmp. 54°; b) nicht flüchtig; gelbe Nadeln vom Schmp. 103°.

Aus *Hydrochinon* erhielten C. Senhofer und F. Sarlay [3]) durch Erhitzen mit der vierfachen Menge $HKCO^3$ in geschlossenem Gefässe *Oxysalicylsäure* $C^6H^3(\overset{1}{C}OOH)(\overset{2}{O}H)(\overset{5}{O}H)$ (Schmp. 197°, blaue $FeCl^3$-Reaction, Zerfall in CO^2 und Hydrochinon). Cu-salz $+ 4^1/_2H^2O$;

1) Wien. Anz. 1881, 102; Wien. Monatsh. 2, 331.
2) Wien. Anz. 1881, 139; Wien. Monatsh. 2, 369.
3) Wien. Anz. 1881, 153; Wien. Monatsh. 2, 448.

Pb-salz + $2H^2O$; Na-salz + $5\frac{1}{2} H^2O$, grosse, flache verwitternde Prismen; Ca-salz + $7H^2O$; K-salz + H^2O. — Durch Einwirkung von H^2SO^4 + P^2O^5 entsteht eine *Sulfooxysalicylsäure* welche in freiem Zustande nicht rein erhalten werden konnte. Von Verbindungen dieser Säure werden das saure (+ $8\frac{1}{2} H^2O$) und das neutrale Ba-salz (+ $2 H^2O$), sowie das Pb- (+ $2 H^2O$) und K-salz (+ H^2O) beschrieben.

G. Magatti [1]) erhielt durch Amidiren des *Nitrodimethylhydrochinons* [2]) eine gut characterisirte, bei 74—75° schmelzende Base, welche beim Diazotiren und Zersetzen der Diazoverbindung durch H^2O *Dimethylpyrogallussäureäther* [3]) zu liefern scheint.

Ein Versuch G. Magatti's [4]) mit Hülfe der Diazotirung von Monoamidohydrochinondimethyläther [5]) *Pyrogallol* synthetisch darzustellen, verlief resultatlos.

Die *Pyrogallussäureäther* verhalten sich gegen N^2O^3 wesentlich anders als die Resorcinäther [6]). P. Weselsky und R. Benedict [7]) erhielten nur einige gut krystallisirende Nitroproducte, aber keine den Resorcinfarbstoffen entsprechenden Derivate. Zur *Trennung der Pyrogallussäureäther* halten Verff. die von Hofmann [8]) angegebene Methode (partielle Sättigung mit NaOH) nicht für empfehlenswerth und beschreiben ausführlich den von Ihnen eingeschlagenen Weg. Der primäre Aether wird durch N^2O^3 (in HNO^3 gelöst) in *Mononitropyrogallussäuremonäthyläther* übergeführt; gelbe, goldglänzende Blätter oder Nadeln mit 1 Mol. H^2O, welches sie beim Stehen über H^2SO^4 verlieren. Wasserfrei schmilzt der Aether bei 139°. — Der secundäre Aether gibt bei Behandlung mit Weselsky's Reagens (N^2O^3 in HNO^3) *Aethylcedriret*, welches sich zunächst in Form einer Salpetersäureverbindung $C^{20}H^{24}O^6$ + HNO^3 (dunkle Nadeln mit stahlblauem Reflex) ausscheidet. Dieses Additionsproduct wird durch H^2O augenblicklich zersetzt. Das H^2O-freie Aethylcedriret bildet scharlachrothe, lichtblau reflectirende Nadeln. Ausserdem entsteht noch *Mononitropyrogallussäurediäthyläther* (fast weisse Nadeln vom Schmp. 123°, mit H^2O-dämpfen schwer flüchtig). — Der tertiäre Aether endlich liefert beim directen Nitriren in eisessigsaurer Lösung *Dinitropyrogallussäuretriäthyl-*

1) Berl. Ber. **14**, 70.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 315.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 316.
4) Gazz. ch. it. **11**, 353.
5) Aus Nitrodimethylhydrochinon; Jahresber. f. r. Ch. 1878, 315.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 293.
7) Wien. Monatsh. **2**, 212.
8) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 317.

äther; hellgelbe Nadeln vom Schmp. 73°. Auch ein *Trinitro*product (Schmp. ca 93°) lässt sich darstellen.

Ueber *Benzol*chinon und einige *Derivate* desselben, von E. Sarauw [1]). Wird fein gepulvertes Chinon mit Bromwasserstoffsäure (Sdp. 125°) übergossen, oder leitet man HBr-Gas durch eine Lösung von Chinon in Chloroform, so entsteht ein Gemenge von *Mono-* und *Dibromhydrochinon* [2]), erstere Verbindung in überwiegender Menge. Als intermediäres Product entsteht in beiden Fällen *Chinhydron* [3]). *Monobromhydrochinon* entsteht auch aus Hydrochinon + Br^2; es sublimirt in Blättchen (Schmp. 110—111°) und ist in kaltem Wasser, Alkohol, Benzol, Aether und Eisessig leicht, in Chloroform und Ligroïn etwas schwer löslich. $FeCl^3$ führt das Monobromhydrochinon in *Monbromchinon* (Schmp. 55 bis 56°) über. Diese in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung ist leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (auch in heissem Wasser) und zersetzt sich beim Aufbewahren unter Bildung schwarzer Schmieren. *Gewöhnliches Dibromhydrochinon*, $C^6H^2Br^2(OH)^2$, entsteht ausser auf die angegebene Weise auch aus Monobromchinon und HBr oder Hydrochinon und 2 Br^2 oder Chinon und 2 Br^2. Es ist nur in kaltem Wasser schwer, sonst leicht löslich und krystallisirt in Nädelchen vom Schmp. 186—187°. *Isomeres Dibromhydrochinon*, $C^6H^3Br\langle{}^{OH}_{OBr}$ (?) entsteht bei der Darstellung des gewöhnlichen Dibromhydrochinons aus Chinon und Brom als Zwischenproduct; aus Ligroïn krystallisirt die Verbindung in schwefelgelben Nadeln (Schmp. 86—87°). Durch H^2O wird dieselbe in HBr und Monobromchinon gespalten. *Dibromchinon*, aus dem Hydrochinon durch Oxydation mit $FeCl^3$ erhalten, ist in H^2O fast unlöslich und sublimirt in Nadeln (Schmp. 188°). Die Lösungen des Körpers in Eisessig u. s. w. sind gelb gefärbt. *Tribromhydrochinon* entsteht neben der Tetraverbindung beim Kochen von Dibromchinon mit Bromwasserstoffsäure oder besser aus Hydrochinon und 3 Br^2. Aus dem Gemisch von Tri- und Tetraverbindung wird die erstere durch siedendes Wasser ausgezogen, die letztere bleibt ungelöst. Das Tribromhydrochinon bildet eine körnige, weisse Masse vom Schmp. 136°; bei der Oxydation durch $FeCl^3$ entsteht daraus *Tribromchinon* (Schmp. 147°). *Tetrabromhydrochinon* (Bromhydranil, Schmp. 244°)

1) Ann. Ch. **209**, 93; vgl. auch Jahresb. f. r. Ch. 1879, 325; 1880, 298.
2) Vergl. Wichelhaus, Jahresber. f. r. Ch. 1879, 323.
3) Auch beim Behandeln von Chinon mit HCl entsteht zunächst Chinhydron.

entsteht in quantitativer Ausbeute bei gelindem Kochen von Bromanil mit conc. HBr-Säure, wobei Br entweicht; auch aus Tribromchinon und HBr bildet es sich, ferner beim Erhitzen von Hydrochinon mit 4 Br^2, oder aus Chinon und 3 Br^2.

Chlor- und *Bromderivate* des *Chinons.* Ausführliche Abhandlung von S. Levy und G. Schultz [1]).

Bei der Darstellung des *Chinonchlorimids* durch Oxydation von p-Amidophenolchlorhydrat ist ein kleiner Ueberschuss an Salzsäure nöthig, man kann dann ziemlich rasch arbeiten. Versetzt man dagegen eine siedende Lösung des Chlorhydrats in conc. Salzsäure mit Chlorkalklösung bis zu bleibender Gelbfärbung, so scheidet sich, wie R. Schmitt und M. Andresen [2]) mittheilen, eine Gemenge von *Tri-* und *Tetrachlorchinon* ab. Man digerirt dieses Gemenge mit rauchender Salzsäure und führt das dadurch entstehende Gemisch von Tetrachlorchinon und -hydrochinon durch Oxydation mit conc. HNO^3 in *reines Tetrachlorchinon* über. — Kühlt man das Gemisch von p-Amidophenolchlorhydrat durch Eis, setzt nur soviel Chlorkalk zu als 2 Mol. Chlor entspricht und verdünnt die entstandene gelbe Lösung mit H^2O, dann lässt sich derselben durch Aether *reines Trichlorchinon* entziehen. Unterlässt man aber die Verdünnung mit H^2O und lässt die Lösung einige Minuten stehen, so scheidet sich ein Gemenge von Di- und Trichloramidophenol ab; bei fernerem Zusatz von Chlorkalklösung geht das Product in reines Trichlorchinon über. Mit rauchender HCl-Säure digerirt wird letzteres glatt in *Tetrachlorhydrochinon* umgewandelt. Behandelt man in stärkster, rauchender Salzsäure suspendirtes p-Amidophenolchlorhydrat unter fortwährendem Umschütteln mit Chlorgas bis zur Sättigung, so entsteht in quantitativer Menge salzsaures *Trichloramidophenol* (Schmp. 159°), welches durch Chlorkalklösung auf bekannte Weise zu *Trichlorchinonchlorimid* (Schmp. 118°) oxydirt wird. Die Verbindung $C^6HCl^3<\begin{matrix}O\\|\\NCl\end{matrix}$ bildet stark glänzende, gelbe Prismen, welche in Alkohol, Aether, Benzol und heissem H^2O unzersetzt löslich sind; sie ist sehr beständig und ausserordentlich reactionsfähig. *Dichlorchinondianilid,* $C^6Cl^2(HNC^6H^5)^2O^2$ entsteht neben Salmiak und Anilinchlorhydrat bei der Einwirkung von Anilin auf Trichlorchinonchlorimid in alkoholischer Lösung; gelb schillernde, in heissem Benzol lösliche

1) Ann. Ch. **210**, 133; vergl. Jahresb. f. r. Ch. 1880, 268; 296—298.
2) J. pr. Ch. [2] **28**, 435; **24**, 426.

Blättchen von ganz eigenthümlicher Gestalt. Conc. H^2SO^4 löst die Verbindung mit tiefblauer Farbe. — Aus o-Amidophenetol entsteht in derselben Weise *Dichlorchinondi-o-oxyäthylanilid*, $C^6Cl^2(NHC^6H^4OC^2H^5)^2O^2$; tief braune, glänzende, in H^2O unlösliche Prismen (Schmp. 200°). Die beiden Reactionen verlaufen im Sinne folgender Gleichung: z. B. $C^6HCl^3{<}\substack{O \\ | \\ NCl} + 3C^6H^5NH^2 + H^2O = C^6Cl^2(C^6H^5NH)^2O^2 + C^6H^5NH^3Cl + NH^4Cl$. Mit tertiärem Amin reagirt Trichlorchinchlorimid ganz anders, nämlich z. B. $C^6HCl^3{<}\substack{O \\ | \\ NCl} + 2C^6H^5N(CH^3)^2 = C^6H^5N(CH^3)^2HCl + C^6HCl^3{<}\substack{O \\ | \\ N_C^6H^4N(CH^3)^2}$.
Das auf diese Weise entstehende *Trichlorchinondimethylanilenimid* bildet lange, elastische Nadeln, welche je nach der Richtung der auffallenden Lichtstrahlen goldgrün schimmernd oder tiefroth erscheinen. Es ist in Chloroform, Benzol, Aether und heissem Alkohol mit tief blaugrüner Farbe löslich. Schwefelammonium reducirt die Verbindung zu *Trichlordimethylanilen-p-amiphenol*, $C^6HCl^3(OH)[NHC^6H^4N(CH^3)^2]$; weisse, schimmernde Prismen (Schmp. 138—139°), welche in H^2O fast unlöslich, in Alkohol, Aether etc. leicht löslich sind. Diese Leukobase wird schon durch den Sauerstoff der Luft wieder oxydirt und verbindet sich mit Alkalien und Säuren zu Salzen, die Alkalisalze sind nicht isolirbar, die Säure-Salze krystallisiren sehr gut. — Benutzt man SO^2 als Reductionsmittel so entsteht neben der Leukobase auch deren *Sulfosäure*, $C^6(HSO^3)Cl^3(OH)[NHC^6H^4N(CH^3)^2]$, welche aus wässrig-ammoniakalischer Lösung in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt und ein schwerlösliches Bariumsalz liefert.

Die durch Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf gechlorte Chinone entstehenden *Amidochinone*, welche zum Theil bereits von G. Neuhöffer und G. Schultz [1]) als »*Chinonamine*« beschrieben worden sind, hat H. v. Knapp [2]) einer erneuten Untersuchung unterzogen. Als Ausgangsmaterialien dienten einerseits Tri- und Tetrachlorchinon, Trichlortoluchinon und Dichlornaphtochinon und andrerseits Ammoniak, Anilin, o- und p-Toluidin. In allen Fällen entstehen als Hauptproducte Verbindungen dadurch, dass ein oder zwei Cl-Atome der gechlorten Chinone durch

1) Berl. Ber. **10**, 1791; 1792.

2) Berl. Ber. **14**, 1233; Ann. Ch. **210**, 164.

Amin (RNH) ersetzt werden. Bei der Reduction durch $SnCl^2$ gehen die Amidochinone in farblose Hydroproducte über, welche durch Oxydation leicht wieder in die Chinone zurückverwandelt werden. Mit Acetanhydrid behandelt liefern die Hydroproducte Acetylverbindungen, welche durch Oxydationsmittel nicht mehr angegriffen werden. Verf. zieht aus Seinen Versuchen den Schluss, dass die Auffassung Hofmann's [1]) und Kekulé's [2]) bezüglich der Constitution dieser Verbindungen die richtige ist. So ist z. B. das auch von Hesse aus Chloranil und Anilin dargestellte *Chloranilanilid* als *Diphenyldiamidodichlorchinon*, $C^6Cl^2\left\langle\begin{matrix}O^2\\(NHC^6H^5)^2\end{matrix}\right.$, und nicht als $C^6Cl^2H^2\left\langle\begin{matrix}ON_C^6H^5\\ |\\ ON_C^6H^5\end{matrix}\right.$ (nach Wichelhaus [3])) zu betrachten. Eine Verbindung von letzterer Constitution müsste als Reductionsproducte Dichlorhydrochinon und Anilin resp. — aus Hydrazobenzol — Benzidin und β-Diamidodiphenyl ergeben.

H. Wichelhaus [4]) erhielt durch Reduction des durch Einwirkung von Chloranil (oder von reinem Tri- resp. Tetrachlorchinon oder von Dichlornaphtochinon) auf *Dimethylanilin* entstehenden blauvioletten Farbstoffes eine *Base* $C^{16}H^{20}N^2$. Die Reduction geschieht am besten mittelst Sn + HCl in alkoholischer Lösung. Die Base krystallisirt in Blättchen, schmilzt bei 173°, ist in H^2O unlöslich und färbt sich an der Luft blau. Das Chlorhydrat bildet farblose, zerfliessliche Krystalle; das Chlorplatinat, $C^{16}H^{20}N^2H^2Cl^2 \cdot PtCl^4$, krystallisirt in H^2O-freien, feinen Nadeln. Die Base besitzt tertiäre Structur: $C^{12}H^8(CH^3)^4N^2$; mit Jodmethyl gibt sie eine Verbindung $C^{16}H^{20}N^2 \cdot 2CH^3J$, welche mit AgO behandelt eine stark alkalisch reagirende Ammoniumbase, $C^{16}H^{20}N^2(CH^4O)^2$, liefert.

TOLUOL UND ABKÖMMLINGE.

Bei der *Electrolyse des Toluols* unter den für Benzol [5]) angegebenen Bedingungen erhielt A. Renard [6]) neben unverändertem Toluol *Benzaldehyd* und *Phenose*, $C^6H^6(OH)^6$. Letztere bildete trotz mehrfacher Behandlung mit Thierkohle eine tiefbraune, krystalline, zerfliessliche Masse.

---

1) Jahresber. f. Chemie 1863, 415.
2) Chemie d. Benzolderivate 1867, 348.
3) Berl. Ber. **5**, 851.
4) Berl. Ber. **14**, 1952.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 250.
6) Compt. rend. **92**, 965.

Ueber die Stellung der *Nitrogruppe* in den bei Nitrirung von Dibromtoluolen sich bildenden *Nitrodibromtoluolen*, sowie über einige andere *Toluol-* und *Toluidinderivate*, von R. H. C. Nevile und A. Winther [1]). Die aus den Nitrodibromtoluolen entstehenden Amidoverbindungen [2]) wurden in Diazoperbromide verwandelt und diese durch Erwärmung mit Eisessig in Tribromtoluole übergeführt. So lieferte z. B. die Nitroverbindung aus 1, 3, 4-Dibromtoluol das bei 111,2—112,8° schmelzende 1, 2, 4, 5 Tribromtoluol, welches auch aus 1, 2, 5-Dibromtoluol erhalten wird. Aus den Versuchen ziehen Verff. den Schluss, dass sowohl das Br-Atom also auch die CH^3-Gruppe das Bestreben haben, die NO^2-Gruppe in die p-Stellung zu sich zu bringen, dass die NO^2-Gruppe aber auch in die o-Stellung treten könne, wenn die p-Stelle nicht mehr frei ist, und dass der vereinigte orientirende Einfluss von einem Br-Atom *und* der CH^3-Gruppe leicht den Wiederstand überwinde, welchen das andere Br-Atom dem Eintritt der NO^2-Gruppe in m-Stellung zu sich entgegengesetzt. — Verff. beschreiben noch einige andere Verbindungen, welche Sie aus früher [2]) gewonnenen Körpern darstellten. *o-Brom-p-nitrotoluol* wurde aus $C^6H^2(\overset{1}{C}H^3)(\overset{2}{B}r)(\overset{4}{N}O^2)(\overset{5}{N}H)^2$ durch Elimination der NH^2-Gruppe erhalten; Nadeln vom Schmp. 74—75°. Aus diesem entsteht durch Reduction mit Sn + HCl *o-Brom-p-toluidin* (Schmp. 25—26°), welches durch Brom in *Tribrom-p-toluidin*, $C^6H(\overset{1}{C}H^3)(\overset{4}{N}H^2)(\overset{2,3,5}{B}r^3)$ (Schmp. 82,5—83°) übergeführt wird. — *Tribrom-p-nitrotoluol* (NO^2 in 4, Br^3 in 2, 5, 6) vom Schmp. 105,8 bis 106,8° wird aus Dibrom-p-nitro-m-toluidin vermittelst des Azoperbromids erhalten und geht durch Einwirkung von $Fe + C^2H^4O^2$ in *Tribrom-p-toluidin* (Br^3 in 2, 5, 6) vom Schmp. 118—118,6° über. — Die Lösung von Dibrom-p-toluidin (1, 2, 4, 6) in HCl liefert beim Zusatz von Br einen aus feinen Nadeln vom Schmp. 226—227° bestehenden Niederschlag von *Tetrabrom-p-toluidin*. In nachstehenden Tabellen sind die im Vorhergehenden und z. Th. früher schon beschriebenen übersichtlich zusammengestellt.

---

1) Berl. Ber. **14**, 417; Ch. Soc. J. 1881, 83; 84.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 310.

Bromnitrotoluole				Bromtoluidine	
CH^3	NO^2 oder NH^2	Br	Schmp.	Schmp.	Schmp. der Acetylverb.
1	2	3	4) flüss. **	4) flüss. **	—
1	2	4	2) 44,4-45,2°	2) 30-32°	—
1	2	5(3?)	1) 55°	2) 55-56°	156-157°
1	2	6	—	—	—
1	3	2	—	—	—
1	3	4	2) 31-32°	3) 30-32°	113,7-114,6°
1	3	5	3) 81-81,8°	3) 35,5-36°	167-168°
1	3	6	4) 76,3°	3) 78-79°	—
1	4	5	—	2) flüss.	117,5°
1	4	6	4) 74-75°	4) 25-26°	—

Dibromnitrotoluole					Dibromtoluidine	
CH^3	NO^2 od. NH^2	Br	Br	Schmp.	Schmp.	Schmp. der Acetylv.
1	2	3	4	2) 86,6-87,5° *	2) 97-98°	—
1	2	3	5	—	3) 45-46°	—
1	2	3	6	—	—	—
1	2	4	5	—	—	—
1	2 (?)	4	6	4) 80-81°	—	—
1	2	5	6	—	—	—
1	3	2	4	—	—	—
1	3	2	5	4) 69,5-70,2°	4) 72,5-73,1°	144-145°
1	3	2	6	—	4) 33-35°	—
1	3	4	5	4) 62-63,6°	4) 58-59°	162-163°
1	3	4	6	—	3) 74,6-75,5°	—
1	3(6?)	5	6	—	4) 86,4°	204-205°
1	4	2	3	4) 56,5-57,5° *	4) 52-53° *	—
1	4	2	5	4) 87-89°	4) 84,6-85°	—
1	4	2	6	4) 56,8-57°	4) 87-88°	—
1	4	3	5	—	2) 73°	—

Tribromtoluidine

CH^3	NH^2	Br	Br	Br	Schmp.	Schmp. der Acetylverb.
1	3	4	5	6	4) 96-96,8°	4) 171-173°
1	3	2	4	6	3) 100-101,6°	—
1	3	2	5	6	4) 93-94°	4) 179-181°
1	4	2	3	5	4) 82,5-83°	—
1	4	2	3	6	4) 118—118,6°	—

Bromnitrotoluidine.

CH^3	NH^2	NO^2	Br	Schmp.	Schmp. der Acetylv.
1	2	5	3	4) 180,3-181,3°	—
1	2	3	5	3) 143°	—
1	4	3	5	2) 64-65°	210,5°
1	3	4	6	4) 179-181°	—
1	3	6	5	4) 87-88° (?) *	—

Tribromnitrotoluol

CH^3	NH^2	Br	Br	Br	Schmp.
1	4	2	5	6	4) 105,8-106,8°

Tetrabromtoluidine

CH^3	NH^2	Br	Br	Br	Br	Schmp.
1	2	3	4	5	6	—
1	3	2	4	5	6	4) 223-224°
1	4	2	3	5	6	4) 226-227°

Dibromnitrotoluidin

CH^3	Br	Br	NO^2	NH^2	Schmp.
1	2	6	4	5	4) 124-130°

*) Erhalten aus Dibromtoluolen durch Nitrirung und Reduction.
**) Vergl. Amidosulfosäuren, Jahresber. f. r. Ch. 1880, 315—317.
1) Dargestellt von andern Autoren, von N. und W. nicht untersucht.
2) Dargestellt von andern Autoren und als richtig befunden.
3) Verschieden von Angaben anderer Forscher.
4) Von N. und W. zuerst dargestellt.

Vienne und Steiner [1]) versuchten nach Widmann's Vorschrift [2]) *m-Toluidin* darzustellen, erhielten aber immer nur eine harzige Masse. Hierzu bemerkte O. Widmann [3]), dass es unbedingt nöthig sei, die von Ihm angegebene Vorschriften *auf's genaueste* einzuhalten, anderenfalls erhalte man allerdings harzige Producte.

Barsilowski [4]) hat in Anbetracht Seiner mit den Resultaten von Perkin [5]) nicht übereinstimmenden Versuche über die *Oxydation des p-Toluidins* dieselben genau nach Perkin's Vorschriften wiederholt, fand aber Seine früheren Angaben [6]) nur bestätigt. Jedenfalls ist Perkin's *Tri-p-tolylentriamin* keine Base, sondern eine beim Auflösen in Säuren sich zersetzende *Azoverbindung.* Die andere Base P.'s *(Tolyltri-p-tolylentriamin)* konnte B. unter den Oxydationsproducten des p-Toluidins überhaupt nicht auffinden.

Aus *Dimethyl-o-toluidin* und H^2SO^4 entsteht *Dimethyl-o-toluidinsulfonsäure*, $C^6H^3(CH^3)N(CH^3)^2SO^3H$, und daneben Tetramethyldiamidoditolyl (s. d.). Man giesst das Reactionsproduct in Wasser und sättigt mit Barythydrat, wobei die Base niederfällt, das Barytsalz der Säure in Lösung bleibt. Letztere fällt man durch CO^2 und gewinnt das Salz durch Eindampfen des Filtrats. — Die *freie Säure* schiesst aus Wasser in grossen glänzenden Prismen an; in Alkohol ist sie unlöslich. An der Luft werden die Krystalle undurchsichtig. Conc. NO^3H wirkt heftig ein. — Ba-salz: sternförmig gruppirte Blättchen, leicht löslich in heissem Wasser und gewöhnlichem Alkohol; Ca-salz: aus H^2O kleine Warzen; Zn-salz: kleine in H^2O leicht lösliche Nadeln. (W. Michler und A. Sampaio [7]).)

Ueber *Azoderivate des Toluols*, von J. Barsilowsky [8]). Ausführliche Abhandlung [9]).

C. Preusse [10]) zeigte durch Versuche, welche Er mit den 3 *Kresolen* an Hunden anstellte, dass isomere aromatische Verbindungen im Thierkörper keine gleichartige Oxydation erfahren. *p-Kresol* wird zum grössten Theil als p-Kresolschwefelsäure abgeschieden, und nur ein kleiner Theil tritt im Harn als *p-Oxybenzoësäure* auf [11]). *o-Kresol* dagegen liefert neben der Aetherschwefel-

1) Bull. soc. chim. **35**, 428.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 307.
3) Bull. soc. chim. **36**, 216.
4) Berl. Ber. **14**, 2073; nach Journ. d. phys. chem. Gesellsch. 1881, **1**, 450.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 309.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 323.
7) Berl. Ber. **14**, 2167.
8) Ann. Ch. **207**, 102.
9) Vergl. auch Berl. Ber. **5**, 1209; Jahresb. f. r. Ch. 1873, 251; 1875, 277; 1878, 323; 1879, 343.
10) Z. phys. Ch. **5**, 57.
11) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 278; 279; 1879, 349.

säure nicht Salicylsäure, sondern *Hydrotoluchinon*, während *m-Kresol* den Organismus ohne Angriffe passirt, d. h. lediglich als Aetherschwefelsäure wieder ausgeschieden wird. — *p-Bromtoluol* verhält sich analog dem p-Kresol, indem es zu *p-Brombenzoësäure* oxydirt wird, welche im Harn als *Bromhippursäure* erscheint; *o-Bromtoluol* erfährt nicht, wie man erwarten sollte, Oxydation zu Bromhydrotoluchinon, sondern es tritt im Harn als *o-Brombenzoësäure* resp. als die entsprechende Hippursäure auf. — Um ferner festzustellen, ob in den letzteren Fällen unter Abspaltung von Brom vielleicht durchgreifende Oxydation stattfände, wurde der Harn auf Brom in anorganischer Verbindung geprüft, indessen mit negativem Resultat. Hierzu bemerkt E. Steinauer [1]), dass hierdurch für die Bromtoluole nur dasjenige bestätigt werde, was Er bereits früher [2]) für das Brombenzol festgestellt habe.

Ueber das *Kreosot*, von Adolf Kopp [3]). Zusammenstellung und kritische Besprechung der seither über diesen Gegenstand veröffentlichten Abhandlungen. (Zahlreiche Litteraturangaben vergl. in der Abhandlung.)

Ueber das Verhalten einiger *Phenoläther* beim Nitriren berichtet W. Staedel [4]). Die Aether wurden in üblicher Weise dargestellt durch Einwirkung von Methyljodid, resp. Aethylbromid, resp. Benzylchlorid auf die mit Alkohol befeuchteten betreffenden Kaliumphenylate. Noch nicht beschrieben waren: *Aethyl-o-kresyläther;* Sdp. 180—181°, spez. Gew. 0,97123 bei 5°. *Aethylen-o-kresyläther;* seideglänzende Blättchen vom Schmp. 79°. *Benzylkresyläther;* die o-Verbindung ist ein dickflüssiges, lauchartig riechendes Oel (Sdp. 285—290°); der p-Aether krystallisirt in prächtigen, weissen Blättchen oder in wohlausgebildeten, durchsichtigen, langgestreckten Säulen (Schmp. 41°). *Benzyl-β-naphtyläther;* glänzende Blättchen, Schmp. 99°. *Methylnaphtyläther;* α-Verbindung flüssig (Sdp. 258°), β-Verbindung seideglänzende Blätter vom Schmp. 72° [5]). Durch Einwirkung einer HNO^3 vom spez. Gew. 1,5 auf diese Aether bei 0° entstanden folgende Producte: Aethyl-p-kresyläther: *Dinitro-p-kresol* (Schmp. 84°), Aethylnitrat und *Dinitroäthylkresyläther* (Schmp. 75°). Aethyl-o-kresyläther: *Mono-* und *Dinitroäthylkresyläther* (Schmp. 71° resp. 51°) und wenig *Dinitro-o-kresol* (Schmp. 82°). — Benzylphenyläther: *Trinitrobenzylphenyläther* (Schmp. 198°),

---

1) Z. phys. Ch. **5**, 211.
2) Virchow's Archiv **59**, 110.
3) Monit. scient. [3] **11**, 574.
4) Berl. Ber. **14**, 898.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 477; 1880, 462.

durch alkoholisches NH^3 leicht verseifbar zu p-Nitrobenzylalkohol (Schmp. 91°) und α-Dinitroanilin (Schmp. 174°), woraus die Constitutionsformel $C^6H^4(\overset{4}{NO^2})\text{-}\overset{1}{CH^2}\text{-}O\text{-}C^6H^3(\overset{2,4}{NO^2})^2$ folgt. — Benzyl-o-kresyläther: *Trinitrobenzylkresyläther*, Schmp. 145° (gibt mit alkoholischem NH^3 p-Nitrobenzylalkohol und ein *neues Dinitrotoluidin* vom Schmp. 208°). — Benzyl-p-kresyläther: *Dinitro-p-kresol* (Schmp. 84°) und eine von Beilstein[1]) als *Dinitrobenzylalkohol* beschriebene Substanz, welche indessen höchst wahrscheinlich nichts weiter als *p-Nitrobenzylnitrat* ist, da sie bei der Oxydation *p-Mono*nitrobenzoësäure liefert und durch Erhitzen mit H^2O auf 100° in p-Nitrobenzylalkohol und HNO^3 gespalten wird. — Methyl- und Aethyl-α- und -β-Naphtyläther: Trinitroproducte; α-Methyläther, Schmp. 128°; β-Methyläther, Schmp. 213; α-Aethyläther, Schmp. 148°; β-Aethyläther, Schmp. 186°. — Das *Dinitro-p-kresol* vom Schmp. 84° ist bereits mehrfach dargestellt worden; seine Aether werden durch alkoholisches Ammoniak unter Bildung von *Dinitro-p-toluidin* (Schmp. 166°) zersetzt und letzteres durch Oxydation mittelst Chromsäuremischung zu *Chrysanissäure* (Schmp. 258°) oxydirt. Demnach ist das Dinitrokresol $C^6H^2(\overset{1}{CH^3})(\overset{3}{NO^2})(\overset{4}{OH})\overset{5}{NO^2}$ constituirt. Das bei 166° schmelzende Dinitro-p-toluidin, $C^6H^2(\overset{1}{CH^3})(\overset{3}{NO^2})(\overset{4}{NH^2})(\overset{5}{NO^2})$, wird durch Diazotiren mittelst N^2O^3 und Zersetzung der Diazoverbindung durch siedenden absoluten Alkohol in *s-Dinitrotoluol*, $C^6H^3(\overset{(1)}{CH^3})(\overset{3,5}{NO^2})^2$, übergeführt. Dieses neue Dinitrotoluol krystallisirt aus Wasser oder Weingeist in Nadeln, aus Ligroïn in kettenförmig aneinander gereihten Säulchen und aus Benzol in grossen, gelblichen Prismen von der Formel $C^7H^6(NO^2)^2 + C^6H^6$. Das Krystallbenzol geht an der Luft oberflächlich leicht weg. Die aus H^2O krystallisirte Substanz schmilzt bei 91—92°, die durch Sublimation gereinigte, bei 91° und die durch partielle Oxydation vollkommen gereinigte, farblose Verbindung bei 92—93°. Chromsäuremischung oxydirt den Körper zu Cahours' Dinitrobenzoësäure (Schmp. 203—204°). Den Aethylester dieser Säure erhält man leicht unter Benutzung von conc. H^2SO^4 als Aetherificationsmittel. — Das s-Dinitrotoluol ist auf ganz dieselbe Weise auch aus dem oben erwähnten *neuen Dinitro-o-toluidin* (gelbe Säulen oder lange Tafeln mit schönem, blauem Flächenschimmer, selbst in siedendem Toluol nur mässig löslich) zu erhalten, woraus folgt,

1) Ann. Ch. 147, 351.

dass dieses Dinitro-o-toluidin $C^6H^2(\overset{1}{CH^3})(\overset{2}{NH})^2(\overset{3,\,5}{NO^2})^2$ und das dem entsprechende *Dinitro-o-kresol* $C^6H^2(\overset{1}{CH^3})(\overset{2}{OH})(\overset{3,\,5}{NO^2})^2$ sein muss. — Bemerkenswerth ist, dass der oben erwähnte Mononitroäthyl-o-kresyläther von alkoholischem NH^3 selbst bei 180—200° nicht angegriffen wird. — *Trinitronaphtylamine* entstehen sehr leicht aus den 4 Naphtyläthern durch Digestion mit alkoholischem NH^3. α-Verbindung: in allen Lösungsmitteln schwer lösliche, gelbe Blättchen, welche bei 264° unter Zersetzung zu schmelzen scheinen. β-Verbindung: gelbe Nadeln, welche sich bei 266° schwärzen. Aus beiden Aminen wurde ein bei 210° schmelzendes *Trinitronaphtalin* erhalten.

Zu ganz denselben Schlüssen wie W. Staedel bezüglich der *Constitution* des bei 84° schmelzenden *Dinitro-p-Kresols* und des bei 86° (nach Staedel bei 82°) schmelzenden *Dinitro-o-kresols* gelangten E. Nölting und E. Salis [1]). Letzteres erhielten Verff. durch Ueberführen von reinem o-Toluidin in die Diazoverbindung und Erwärmen derselben mit HNO^3 oder durch Sulfoniren von o-Kresol und schwaches Erwärmen der in H^2O gegossenen Lösung mit HNO^3. Von beiden Dinitrokresolen wurden die Aethyläther, deren Diamidoderivate und die entsprechenden *Chrysoïdine* dargestellt. Hieraus folgt, dass in den resp. Verbindungen die beiden Amido- (resp. Nitro-) Gruppen in m-Stellung zu einander stehen. Ferner gibt das aus o-Acettoluid erhaltene 1, 2, 4-Nitrotoluidin beim Diazotiren und Erwärmen mit verdünnter HNO^3 ein mit dem oben beschriebenen identisches Dinitro-o-kresol. Aus diesen Gründen ist für das p-Derivat die Formel $C^6H^2(\overset{1}{CH^3})(\overset{3}{NO^2})(\overset{4}{OH})(\overset{5}{NO^2})$ und für das o-Derivat die Formel $C^6H^2(\overset{1}{CH^3})(\overset{2}{OH})(\overset{3}{NO^2})(\overset{5}{NO^2})$ anzunehmen. — Führt man m-Kresol in gleicher Weise wie o-Kresol zunächst in die Sulfosäure über und behandelt dieselbe sodann mit HNO^3, so erhält man ein bei 106° schmelzendes *Trinitro-m-kresol*, dessen Nitrogruppen zu einander in m-Beziehung zu stehen scheinen. o- und p-Kresol gaben *keine* Trinitroproducte.

Beim Nitriren von käuflichem Kresol (welches vorwiegend aus o-Kresol bestand) mit HNO^3 vom spez. Gew. 1,4 in kalter, eisessigsaurer Lösung erhielten A. W. Hofmann und W. von Miller [2]) ausser dem bei 83° schmelzenden, flüchtigen *Dinitro-*

---

1) Berl. Ber. **14**, 986; Monit. scient. [3] **11**, 290; 383.

2) Berl. Ber. **14**, 567.

Varroc & H

JAHRESBERICHT

June 11, 1883

UEBER DIE

FORTSCHRITTE AUF DEM GEBIETE

DER

REINEN CHEMIE

BEARBEITET

VON

DR. AUG. BERNTHSEN, H. REINHARDT
HEIDELBERG DARMSTADT

UND HERAUSGEGEBEN

VON

DR. WILHELM STAEDEL
O. PROFESSOR AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN DARMSTADT.

NEUNTER JAHRGANG. BERICHT FÜR DAS JAHR 1881.

ZWEITE HÄLFTE.

TÜBINGEN, 1883.
VERLAG DER H. LAUPP'SCHEN BUCHHANDLUNG.

Die Herren Verfasser von Abhandlungen etc. werden ersucht Separatabdrücke an die Redaction einzusenden, damit eine allseitige Berücksichtigung der Literatur und eine rasche Bearbeitung derselben ermöglicht werde.

Denjenigen Herren, welche die Redaction seither durch Uebersendung ihrer Abhandlungen in so freundlicher Weise unterstützt haben, sei auf diesem Wege gedankt, da die Einzelbeantwortung der zahlreichen Zusendungen unmöglich ist.

kresol drei Mononitrokresole: 1) *(α)-m-Nitro-o-kresol* (1, 2, 3); gelbe, lange Prismen vom Schmp. 69,5°. Durch Digestion seiner in granatrothen, rhombischen Tafeln krystallisirenden Kaliumverbindung mit Jodmethyl bei 115—120° erhält man einen flüssigen Nitromethyläther, aus welchem der *m-Amido-o-kresylmethyläther* (flüssig, Sdp. 223°) leicht zu gewinnen ist. Mit ameisensaurem Natrium trocken destillirt liefert das Chlorhydrat des *m-Amido-o-kresols* eine *Methenylbase*, $C^6H^3(CH^3)\langle{}^{N}_{O}\rangle CH$; farblose Krystalle, Schmp. 38—39°, Sdp. 200°. 2) *(β)-m-Nitro-o-kresol* (1, 2, 5); flüssig, Sdp. 226—230°. Der zugehörige *Amidomethyläther* ist fest und schmilzt bei 52—53°. Das entsprechende Amidokresol liefert in reinem Zustande *keine* Anhydrobase. 3) *m-Nitro-p-Kresol* (1, 3, 4) Schmp. 33°. Die durch Reduction daraus zu erhaltende *Amidoverbindung* lässt sich auf bekannte Weise leicht in eine bei 45° schmelzende, gut krystallisirende *Methenylbase* überführen. *m-Amido-p-kresyläther* schmilzt bei 36—38°. — Bei der Nitrirung [1]) von *reinem* p-Kresol entstehen ausser dem einen Nitroderivat (1, 3, 4) nur noch kleine Mengen von Essigsäure und Propionsäure, so dass in diesem Falle eine Sprengung des Benzolkernes durch die HNO^3 anzunehmen ist.

Durch Reduction des p-Nitrotoluol-o-sulfosäurechlorids [2]) (Schmp. 44°) mittelst Sn + HCl erhielt C. Hess [3]) *p-Amidotoluol-o-sulfhydrat*, $(NH^2)C^7H^6(SH)$; Schmp. 42°, löslich in Aether, Alkohol, Alkalien und Säuren, schwach mercaptanähnlich riechend. An der Luft oxydirt sich die Verbindung langsam zu *Disulfid* (feine, lange Nadeln); ebenso entsteht das Disulfid beim Kochen mit $FeCl^3$. *Chlorhydrat:* Prismen oder sechsseitige Tafeln. *Acet*verbindung: feine Nadeln vom Schmp. 195°. — o-Nitrotoluol gibt beim Sulfuriren in höherer Temperatur (150—160°) eine Sulfosäure, deren Chlorid in Tafeln (Schmp. 36°) krystallisirt und bei der Reduction ein *flüssiges Amidotoluolsulfhydrat* liefert. Das *Chlorhydrat* desselben bildet sechsseitige Tafeln mit 1 Mol. H^2O. Durch Kochen mit $FeCl^3$ entsteht *kein* Disulfid. Lässt man rauchende H^2SO^4 bei ca 120° auf o-Nitrotoluol einwirken, so entsteht eine andere und zwar die bereits von Beilstein und Kuhlberg [4]) beschriebene o-Nitrotoluol-p-sulfosäure (CH^3 in 1, NO^2 in 2, SO^3H

1) Unter welchen näheren Bedingungen ist nicht angegeben. Ref.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 482.
3) Berl. Ber. 14, 488.
4) Ann. Ch. 155, 27.

in 4), aus welcher *o-Amidotoluol-p-sulfhydrat* in Form eines zähflüssigen Oeles erhalten wird, welches sich an der Luft zu Disulfid oxydirt und dessen *Chlorhydrat*, wasserfreie, concentrisch gruppirte Nadeln bildet. *Acet*verbindung: Schmp. 240°. Wie die Ueberführung in o-Amidotoluol-p-sulfhydrat zeigt, ist die durch Nitriren der p-Toluolsulfosäure entstehende von A. Wolkow [1]) beschriebene Verbindung nicht als *m-Nitrotoluol-p-sulfosäure* sondern als *o-Nitrotoluol-p-sulfosäure* aufzufassen. — o-Toluidin liefert 2 Amidosulfosäuren, welche den beiden o-Nitrotoluolsulfosäuren entsprechen, wie aus der Identität der aus jenen und diesen dargestellten Amidomercaptane zu schliessen ist. — Aus p-Toluidin entsehen ebenfalls zwei Sulfosäuren; die eine, in rhombischen Tafeln krystallisirende, entspricht der p-Nitrotoluol-o-sulfosäure, die andere, leichter lösliche, in Nadeln krystallisirende ist *p-Amidotoluol-m-sulfosäure*. Durch Reduction lässt sich das Chlorid derselben (ein zähflüssiges Oel) in *p-Amidotoluol-m-sulfhydrat* überführen, welches ein dickflüssiges, sich an der Luft langsam oxydirendes Liquidum darstellt und beim Erhitzen mit Säurechloriden und -Anhydriden *Anhydrobasen* liefert. So z. B. bildet sich beim Kochen mit krystallisirter Ameisensäure *Methenylamidotoluolmercaptan*, $C^7H^6\genfrac{}{}{0pt}{}{-N=}{-S-}CH$; farbloses, mit H^2O-Dämpfen flüchtiges angenehm riechendes Oel; Schmp. 15°, Sdp. 255°. Chloroplatinat: schöne, wasserfreie Nadeln. Auf ähnliche Weise werden *Aethenyl-* und *Benzenylamidotoluolmercaptan* erhalten. Das Chlorhydrat der letzteren Base ist in Salzsäure schwer löslich; das Chloroplatinat bildet gelbe Nadeln mit 1 Mol. H^2O. Die freie Benzenylbase schmilzt bei 125°. Alle Salze der genannten Anhydrobasen sind durch H^2O zersetzlich.

Eine *Toluoltrisulfosäure* (vermuthlich 1, 2, 4, 6) erhielt Peter Claësson [2]) durch Behandlung von α-toluoldisulfosaurem [3]) Kalium (1 Mol.) mit Chlorsulfonsäure (2 Mol.). Das Rohproduct wird zunächst in Kaliumsalze und dann durch PCl^5 in Chloride übergeführt. Aus dem Gemisch der letzteren zieht Aether noch vorhandenes Disulfosäurechlorid aus, während reines Toluoltrisulfosäurechlorid zurückbleibt und durch Erhitzen mit H^2O auf 130 bis 140° in die Säure übergeführt wird. Die freie Säure, $C^7H^5(SO^3H)^3 + 6\,H^2O$, bildet leicht lösliche, zerfliessliche Nadeln. Bei 100° getrocknet enthält sie nur $3\,H^2O$ und schmilzt bei 143°. K-salz

---

1) Wurtz, Dictionn. d. Chem. III, 458.
2) Berl. Ber. 14, 307.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 315.

+ 3½ H^2O: rhombische, verwitternde Tafeln. Ba-salz + 14 H^2O: mikrokrystalline Masse. Pb-salz + H^2O, undeutlich krystallin. Die Salze sind alle leicht löslich. *Chlorid:* rhombische Tafeln (aus $CHCl^3$), Schmp. 153°. *Amid:* mikrokrystallin, Schmp. über 300°.

F. Tiemann und F. Streng [1]) bewiesen, dass dem *Orcin* in der That die bereits von Vogt und Henninger vermuthete *Constitution* $C^6H^3\overset{1}{C}H^3(\overset{3}{O}H)(\overset{5}{O}H)$ zukommt. Orcin lässt sich durch Schmelzen mit Kalihydrat nicht in eine Dioxybenzoësäure überführen; es tritt tiefer eingreifende Zersetzung ein. Leichter gelingt die Oxydation, wenn man vom *Dimethylorcin* ausgeht. Man gewinnt diesen Aether durch Kochen von Orcin mit KOH und CH^3J in methylalkoholischer Lösung; hellgelbes Oel vom Sdp. 244°. *Dibromdimethylorcin:* farblose Blättchen vom Schmp. 160°. *Monomethylorcin* entsteht zugleich mit dem Dimethyläther; gelbliches, an der Luft rasch braunroth werdendes Oel; Sdp. 273°. Das entsprechende *Dibromid* schmilzt bei 146°. — Durch Oxydation des Dimethylorcins mit $KMnO^4$ in neutraler Lösung entsteht eine in weissen Nadeln vom Schmp. 175—176° krystallisirende dimethoxylirte Benzoësäure, welche mit der *α-Dimethylresorcylsäure,* $C^6H^3(\overset{1}{C}OOH)(\overset{3}{O}CH^3)(\overset{5}{O}CH^3)$ aus α-Resorcylsäure [2]) identisch ist.

C. Brunner [3]) erhielt durch Einwirkung von Kalibicarbonat auf *Toluhydrochinon* eine Säure von der Zusammensetzung $C^8H^8O^4$, welche von den bereits bekannten Säuren dieser Formel verschieden ist. C. B. bezeichnet sie als *Homooxysalicylsäure.* Dieselbe ist in H^2O sehr schwer löslich, gibt mit $FeCl^3$ eine lasurblaue Farbreaction und schmilzt bei 206—210° unter Abgabe von CO^2. Ba-salz + 2H^2O: krystalline Ausscheidung. Ca-salz + 2H^2O: ebenfalls mikrokrystallin. Pb-salz + 2H^2O: ähnlich dem Ba-salz. Diese Salze und ebenso die Alkalisalze, sind ziemlich leicht zersetzlich. *Aethyläther:* weiche verfilzte, bei 97—98° schmelzende Nadeln. Durch Erhitzen der Säure mit conc. H^2SO^4 entsteht ein (noch nicht näher untersuchtes) Condensationsproduct, $C^{16}H^{12}O^6$ (dimethylirtes Tetraoxyanthrachinon?); dunkelrothes, sehr schwer lösliches Pulver, welches im CO^2-Strom in schön carminrothen Nadeln (Schmp. über 300°) sublimirt. Das Condensationsproduct gibt bei der trocknen Destillation mit Zinkstaub eine bei 242° schmelzende, in Alkohol, Essigsäure und CS^2 lösliche Verbindung (ebenfalls noch nicht näher untersucht — Ref.).

1) Berl. Ber. 14, 1999.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1879, 319; 1880, 377.
3) Wien. Anz. 1881, 153; Wien. Monatsh. 2, 458.

XYLOL UND HOMOLOGE.

In einer ausführlichen Abhandlung über *isomere Xylidine* stellt E. Wrobelewsky [1]) Seine bereits früher [2]) über diesen Gegenstand publicirten Notizen zusammen.

Die von A. Rommier und F. Bouilhon [3]) sowie von Gorup-Besanez und von Rad [4]) aus Kreosot dargestellten und als *Phloron* (Schmp. 60—62°) resp. *Metaphloron* (Schmp. 125°) bezeichneten Körper hat E. Carstanjen [5]) neuerdings untersucht. Zwischen 194 und 235° siedende sog. »gelbe Carbolsäure« [6]) wurde mit MnO^2 + H^2SO^4 oxydirt. Um die entstandenen Chinone (aus 1500 gr Carbolsäure nur 11 gr Chinone!) zu trennen, führte Verf. dieselben durch SO^2 in die Hydroverbindungen über und behandelte diese mit siedendem Benzol, *Hydroxylochinon* (Schmp. 208°) ist darin fast unlöslich, während *Hydrotoluchinon* sich reichlich löst. Die Hydrochinone wurden dann durch rauchende HNO^3 wieder oxydirt und so *Toluchinon* (Schmp. 69°) und *p-Xylochinon* (Schmp. 123,5°) erhalten. Letzteres ist offenbar mit Nietzky's [7]) Xylochinon identisch. Das p-Xylochinon entsteht auch durch Oxydation von rohem Xylenol und Xylidin, resp. den darin enthaltenen p-Verbindungen. Der aus dem reinen Hydroxylochinon durch Destillation über Zinkstaub erhaltene Kohlenwasserstoff wird in der Kälte fest und liefert bei der Oxydation mittelst Chromsäuremischung *reine Terephtalsäure,* er ist demnach p-Xylol. — Das Toluchinon scheint bei der Oxydation der gelben Carbolsäure aus o- oder m-Xylenol zu entstehen, indem eine Methylgruppe eliminirt würde [8]); o- und m-Xylenol geben keine entsprechenden Xylochinone. — Mit conc. Salzsäure behandelt liefert das p-Xylochinon ein Gemenge von *Mono-* und *Dichlorhydro-p-xylochinon* neben (wahrscheinlich) Hydro-p-xylochinon. Die beiden Chlorhydroxylochinone lassen sich durch fractionirte Krystallisation aus verdünntem Alkohol trennen. Die *Dichlor*verbindung (Schmp. 173—175°) krystallisirt zuerst heraus, die *Monochlor*verbindung (Schmp. 147°) bleibt in den letzten Mutterlaugen. Bei der Oxydation liefern diese Hydroverbindungen die ent-

1) Ann. Ch. **207**, 91.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 340 bis 341; 1879, 351; 1880, 320.
3) J. pr. Ch. [1] **88**, 254.
4) Zeitschr. f. Chem. 1868, 560.
5) J. pr. Ch. [2] **23**, 421.
6) Von Behrend und Schrader in Alt-Schönefeld zu beziehen.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 322; 323.
8) Vergl. einen ähnlichen von Fittig beobachteten Fall: Jahresber. f. r. Ch. 1873, 286; 1875, 284.

sprechenden Chinone: *Dichlor-p-xylochinon* (hellgelbe Blättchen vom Schmp. 175°) und *Monochlorxylochinon* (haarfeine Nadeln, Schmp. 48°). Brom führt das p-Xylochinon in *Dibrom-p-xylochinon* (Blättchen, der Dichlorverbindung sehr ähnlich; Schmp. 184°) über.

Ueber einen sehr interessanten Fall des *Zusammenkrystallisirens* von α- und β-*Dinitro-p-xylol* machen P. Jannasch und C. Stünkel [1]) ausführliche Mittheilung. Aus essigsauren Lösungen, welche beide Dinitroxylole enthielten, erhielten Verff. neben tafelförmigen Krystallen der bei 93° schmelzenden Verbindung, auch prachtvolle, gut ausgebildete Prismen (Krystallsystem: rhombisch, sphenoïdisch-hemiëdrisch). Dieselben schmolzen constant bei 99 bis 99,5° und bestehen aus einer Mischung gleicher Molecüle der α- und β-Verbindung; sie können aus Eisessig unverändert umkrystallisirt werden. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol dagegen werden die Krystalle wieder in Tafeln des bei 93° schmelzenden und in Nadeln des bei 123,5° schmelzenden Dinitro-p-xylols zerlegt.

Ueber *m-Isocymol* von W. Kelbe [2]). Ausführliche Abhandlung, aus welcher das Wesentlichste bereits berichtet ist [3]). Nachtrag: *α-m-Isocymolsulfosäure* bildet perlmutterglänzende, zerfliessliche, bei 88—90° schmelzende Blätter. Pb-salz + H^2O, grosse, glänzende Blätter. K-salz + $3H^2O$, grosse Tafeln. Na-salz + H^2O, dem K-salz sehr ähnlich. Cu-salz + $2H^2O$, hellblaue, glänzende Blätter. — *β-m-Isocymolsulfosäure* ist ein dicker, nicht krystallisirender Syrup. — *Brom-α-m-isocymolsulfosäure* (langsam zerfliessende, perlmutterglänzende Blätter, Schmp. 108—109°) entsteht *neben Bromcymol* durch Einwirkung von Brom auf eine wässrige Lösung der bezüglichen Sulfosäure zunächst bei gewöhnlicher Temperatur und dann bei 50—60°. Erhitzt man dagegen die Lösung von Anfang an zum Sieden, so entsteht *nur Bromcymol* und H^2SO^4, ein Vorgang, welcher der Oxydation der schwefligen Säure durch Brom und Wasser völlig analog ist. *α-m-Isocymophenol*, aus der Sulfosöure durch Schmelzen mit Kalihydrat erhalten, bildet eine farblose, schwere Flüssigkeit, welche bei 231° siedet und bei —25° noch nicht erstarrt. Die *Benzoyl*verbindung (Schmp. 73°) krystallisirt monoklin (Krystallmessung von Knop). — Durch Einwirkung von Cl und Br auf m-Isocymol konnten keine definirbaren Producte erhalten werden; ein beim Nitriren mit $HNO^3 + H^2SO^4$ entstehendes *Trinitro-m-isocymol* stellt gelbliche, bei 72—73° schmel-

1) Ber Ber. **14**, 1146.
2) Ann. Ch. **210**, 1.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 329—330.

zende Blättchen dar. Anhaltendes Kochen mit verdünnter HNO^3 führt den Kohlenwasserstoff in *m-Toluylsäure* (Schmp. 109,5°) über.

Richard Meyer und Heinrich Boner[1]) erhielten durch Oxydation der *o-Isocymolsulfosäure* Jacobsens[2]), $C^6H^3(\overset{1}{CH^3})(\overset{2}{SO^3H})(\overset{4}{C^3H^7})$, mittelst $KMnO^4$ in alkalischer Lösung genau *dieselbe p-Oxypropyl-o-sulfobenzoësäure*, welche R. M. im Verein mit A. Baur[3]) aus der gewöhnlichen Sulfosäure des *normalen* Cymols dargestellt hatten. Die Kaliumsalze beider Säuren krystallisiren in dicken, rhombischen Tafeln und enthalten in lufttrocknem Zustande 5 Mol. H^2O. Aus der Identität der beiden Oxydationsproducte geht hervor, dass einerseits in der Isopropylcymolsulfosäure die SO^3H-Gruppe sich in derselben (also o-) Stellung befindet, wie in der gewöhnlichen Normalcymolsulfosäure, und dass andererseits die Normalpropylgruppe der letzteren bei der Oxydation eine Umlagerung in die Isopropylgruppe erfährt, wie bereits früher vermuthet worden war.

Auf Grund einer erneuten Untersuchung der *p-Cymolsulfosäuren* kommt P. Spica[4]) zu dem Schlusse, dass: 1) das p-Cymol (Sdp. 178—179°) bei Einwirkung von Chlorsulfonsäure *zwei Sulfonsäuren,* $C^6H^3(\overset{1}{CH^3})(\overset{4}{C^3H^7})(\overset{3}{SO^3H})$, und $C^6H^3(\overset{1}{CH^3})(\overset{4}{C^3H^7})(\overset{2}{SO^3H})$, im Verhältniss von 1 : 5,5—6 liefere; dass 2) die wahre zweite Cymolsulfosäure seither noch nicht genauer bekannt gewesen sei, und dass 3) das Bariumsalz einer Sulfosäure, welches zuerst von Paterno und Spica[5]) und dann von Claus[6]) erwähnt wurde, keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch repräsentire. Die *neue p-Cymolsulfosäure,* $C^6H^3(\overset{1}{CH^3})(\overset{4}{C^3H^7})(\overset{3}{SO^3H})$, bildet lange, weisse, strahlige Prismen (Schmp. 86—87°). Ba-salz[7]) + H^2O: weisse, opake Schüppchen; Pb-salz + $3H^2O$: Schüppchen, welche das letzte H^2O-Molecül erst über 190° unter Zersetzung abgeben; Na-salz + H^2O: grosse, glänzende, durchscheinende Blätter. *Amid:* weisse, opake Nadeln oder fächerförmige Platten; Schmp. 73,5—74°.

Nitrocymolsulfosäure, $C^6H^2(NO^2)(CH^3)(C^3H^7)(SO^3H)$, von Teo-

1) Berl. Ber. **14**, 1135.

2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 357.

3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 370; der hier angegebene H^2O-Gehalt des Kaliumsalzes bezieht sich auf die über H^2SO^4 getrocknete Substanz.

4) Berl. Ber. **14**, 652; Gazz. ch. it. **11**, 198.

5) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 353; 357.

6) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 329.

7) Von Paterno in kleinen Mengen bereits dargestellt; Jahresber. f. r. Ch. 1874, 379.

dore Leone [1]) aus Nitrocymol durch Einwirkung von $ClSO^3H$ dargestellt, ist in freiem Zustande nicht krystallisirt zu erhalten. Ba-salz + 3½ H^2O sehr leicht löslich in Wasser; aus Weingeist krystallisirt es in sternförmig gruppirten Nadeln. Pb-salz + 4½ H^2O; syrupöse Masse, welche aus Weingeist in Nadeln krystallisirt.

E. Paternò und F. Canzoneri [2]) haben *Thymol* synthetisch darzustellen versucht. Aus Ausgangsmaterial dienten Bromcymolsulfosäure und Cymidin. Um reine *Bromcymolsulfosäure* zu erhalten, lässt man Chlorsulfonsäure (Sdp. 256—260°) auf Bromcymol zunächst unter Abkühlung und erst gegen Ende der Operation unter Erwärmen einwirken und versetzt das Product der Reaction mit H^2O. Es fällt ein schweres, bald erstarrendes Oel aus (vergl. unten), während Bromcymolsulfosäure in Lösung geht. Sie wird durch Ueberführen in das Barytsalz gereinigt und aus dem Bleisalz durch H^2S abgeschieden; feine Nadeln oder grosse prismatische Tafeln (aus H^2O krystallisirt); löslich in Aether, Chloroform nnd Benzol. Formel: $C^6H^2Br(CH^3)(C^3H^7)(SO^3H) + 3\,H^2O$. Die wasserhaltige Säure erweicht bei 50° und schmilzt bei 100°, die wasserfreie bei 130—132°. Beschrieben werden K-, NH^4-, Ba- (+ $5H^2O$) und Pb-salz (+ $4H^2O$). *Chlorid*, $C^6H^2Br(CH^3)(C^3H^7)(SO^2Cl)$, scheidet sich beim Versetzen des rohen Reactionsproductes aus Bromcymol und $ClSO^3H$ als bald erstarrendes Oel ab (siehe oben); es entsteht auch aus dem K-salz durch Einwirkung von PCl^5; grosse, dicke Prismen vom Schmp. 80—81°. *Amid*, $C^{10}H^{12}Br(SO^2NH^2)$, Schmp. 191°. Aus demselben wurde durch Reduction ein *bromfreies Amid* erhalten, welches von dem gewöhnlichen Cymolsulfamid verschieden ist. — Versuche die Bromcymolsulfosäure direct aus Bromcymol und H^2SO^4 darzustellen ergaben kein gutes Resultat, es entstanden schwierig trennbare *Gemische von Sulfosäuren.* In einem Falle wurde vorwiegend die oben beschriebene Sulfosäure erhalten, in einem andern Falle konnte eine Säure deren Ba-salz mit 9 H^2O und deren Pb-salz mit 4½ H^2O krystallisirte, isolirt werden. — *Cymidin* aus Nitrocymol durch Reduction mit Sn + HCl erhalten, wurde in schwefelsaurer Lösung diazotirt und das Diazocymolsulfat durch Kochen mit H^2O zersetzt. Das auf diese Weise erhaltene Phenol scheint aber *Camphothymol* zu sein; es siedet bei 228—234° und seine Nitrosoverbindung schmilzt bei 152—153°.

---

1) Gazz. ch. it. 11, 512. 2) Gazz. ch. it. 11, 124.

Thymol scheint nach J. U. Lloyd [1]) sich mit *Berberin* zu einer chemischen Verbindung vereinigen zu können.

Ueber das aus *Bromcampher* durch Einwirkung von Chlorzink entstehende *Phenol* [2]) berichtet R. Schiff [3]) weiter, dass es Ihm nicht gelungen sei dasselbe, obwohl 160—170 gr verarbeitet wurden, durch fractionirte Destillation rein zu erhalten. Es müsse deshalb dahingestellt bleiben, ob das Phenol in der That ein *flüssiges Thymol* sei oder nicht.

Gibt man eine Lösung von Diazobenzolchlorid nach und nach zu einer alkalischen Lösung von α-Thymolsulfosäure, so entsteht sofort ein aus haarfeinen, gelben Kryställchen bestehender Niederschlag von *azobenzol-α-thymolsulfosaurem Natron*, C^6H^5-N=N-(α) $C^6H(CH^3)(C^3H^7)(NaSO^3)OH$. Analog zusammengesetzt ist das *Barium*salz. Die freie Säure bildet kleine, gelbe, sechsseitige Prismen, welche bei 215,75° unter totaler Zerstörung schmelzen. Die *p-Azotoluol-*, sowie die *Azoxylol-α-thymolsulfosäure* werden auf ähnliche Weise dargestellt. Beide Säuren und ihre Salze sind gelbe Farbstoffe, und kochendem Wasser gegenüber ziemlich unbeständig. J. H. Stebbins [4]).

Th. Zincke [5]) berichtet über die *Einwirkung* von *Aminen* auf *Chinone*. Nach Wülfing's Versuchen gibt *Thymochinon* mit Methylamin in alkoholischer Lösung 2 Amidoderivate. Die eine Verbindung: *Dimethamido-* oder *Dimethylidothymochinon*, $C^6(C^3H^7)(CH^3)(NHCH^3)^2 \cdot O^2$ krystallisirt aus Alkohol in röthlich violetten, langen, bei 203° schmelzenden Nadeln; ihr Acetylderivat (mono- oder di-?) ist schwer zu reinigen. Mit H^2SO^4 oder KOH in alkoholischer Lösung gekocht zerfällt die Verbindung in Methylamin und *Dioxythimochinon* [6]), $C^{10}H^{10}(OH)^2O^2$. Letztere Verbindung krystallisirt in rothen Prismen; Schmp. 213°, sublimirbar; Bariumsalz + H^2O: dunkelviolette oder schwarzgrüne Nadeln; Bleisalz und Silbersalz: gefärbte Niederschläge. *Diacetyl*verbindung: gelbe, bei 81° schmelzende Nadeln; *Dibenzoyl*verbindung: gelbe, dicke Prismen vom Schmp. 163°. Beim Erhitzen mit wässriger SO^2 auf 120—130° liefert das Bimethamidothymochinon ebenfalls Dioxythymochinon; je nach Umständen entstehen hierbei gleichzeitig Oxy- oder Dioxyhydrothymochinon und Oxythymochinon. Zinnchlorür und Schwefelammonium reduciren das Bimethamidothymo-

1) Berl. Ber. 14, 2588; nach Pharm. Journ. Trans. 1881, Nr. 590.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 401.
3) Gazz. ch. it. 11, 532.
4) Berl. Ber. 14, 2793.
5) Berl. Ber. 14, 92.
6) Ladenburg, Jahresber. f. r. Ch. 1877, 349.

chinon leicht, das Reductionsproduct wird aber durch den Luftsauerstoff sofort wieder oxydirt. Durch Einwirkung von Methylamin auf Dibromthymochinon erhält man eine mit der beschriebenen identische Bimethylverbindung. — Das *Methylamido-* oder *Methylidothymochinon*, $C^6H(C^3H^7)(CH^3)(NHCH^3)O^2$, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und in fast allen Lösungsmitteln mit tief violetter Farbe leicht löslich; aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in dunkel violetten Blättchen, aus Ligroïn in compacten Krystallen. Verdünnte Säuren spalten in Methylamin und *Oxythymochinon*, $C^{10}H^{11}(OH)O^2$; orange, bis bräunlichgelbe Blätter vom Schmp. 174—175°. Wässrige SO^2 wirkt auf die Methylamidoverbindung ebenfalls ein; je nach den Umständen verläuft die Reaction indessen nach verschiedenen Richtungen. So wurde bei einem Versuche neben Dioxythymochinon und Thymohydrochinon ein Körper erhalten, welcher bei der Oxydation ein bei 165° schmelzendes Oxythymochinon (?) lieferte, während bei andern Versuchen dieser Körper nicht gebildet wurde.

Thymochinonchlorimid, $C^6H^2(CH^3)(C^3H^7)\genfrac{}{}{0pt}{}{<O}{<NCl}$, entsteht nach M. Andresen [1]) durch Oxydation des p-Amidothymols [2]) mittelst Chlorkalklösung unter denselben Bedingungen wie bei Darstellung des Chinonchlorimids (s. dieses). Die Verbindung ist ein gelbes, durchdringend chinonartig riechendes Oel, welches bei —21° noch flüssig ist, sich mit H^2O-dämpfen unzersetzt verflüchtigt und bei 160—170° explodirt. Wendet man an Stelle der Chlorkalklösung eine solche von Natriumhypobromit an, so entsteht nicht ein dem Chlorimid entsprechendes Bromimid sondern reines *Thymochinon* (Schmp. 47°). Analog entsteht aus p-Amidophenol durch Natriumhypobromitlösung *Chinon* (Schm. 114°). Ausbeute ca 81 %. — Concentrirte Salzsäure führt das Thymochinonchlorimid theilweise in *salzsaures Monochloramidothymol* (in Aether unlösliche, sternförmig gruppirte Nadeln) und theilweise in *Mono-* und *Dichlorthymochinon* über. Beide Körper sind in Aether und Alkohol löslich. Das Dichlorthymochinon krystallisirt aus einer bis zur Trübung mit H^2O versetzten, warmen, alkoholischen Lösung des Gemisches zuerst aus. Es bildet rhombische Tafeln vom Schmp. 99°. Die Mutterlaugen enthalten das Monochlorthymochinon, welches indessen nicht rein erhalten werden konnte. Die Einwirkung des HCl verläuft im Sinne folgender Gleichungen:

---

1) J. pr. Ch. [2] 23, 167. 2) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 291.

$$\text{I. } C^{10}H^{12}{<}^{O}_{NCl} + 3HCl = C^{10}H^{11}Cl{<}^{OH}_{NH^2\cdot HCl} + Cl^2.$$

$$\text{II. } C^{10}H^{11}{<}^{OH}_{NH^2\cdot HCl} + Cl^2 + H^2O = C^{10}H^{11}Cl{<}^{O}_{O} + NH^4Cl + 2HCl.$$

$$\text{III. } C^{10}H^{11}Cl{<}^{O}_{O} + Cl^2 = C^{10}H^{10}Cl^2{<}^{O}_{O} + HCl.$$

Ganz analog wirkt Bromwasserstoff: neben *bromwasserstoffsauren Monobromamidothymol* (in farblosen Nadeln krystallisirend) entstehen *Mono-* und *Dibromthymochinon* [1]. Das aus dem Bromhydrat durch Na^2CO^3 abgeschiedene *Monobromamidothymol* bildet lange, farblose, sich an der Luft violett färbende Prismen. — Das aus dem Chlorhydrat gewonnene *Monochloramidothymol* krystallisirt aus heissem H^2O in leicht veränderlichen Nadeln (Schmp. 100,5°). Durch N^2O^3 wird die Base in eine farblose *Diazo*verbindung übergeführt. Bei der Oxydation mit Chlorkalksolution in salzsaurer Lösung liefert das Monochloramidothymol *Monochlorthymochinonchlorimid* (ölige Flüssigkeit), welches bei der Behandlung mit Salzsäure in salzsaures Monochloramidothymol, Mono- und hauptsächlich Dichlorthymochinon übergeht. — Wird Thymochinonchlorimid mit Alkohol auf 135° erhitzt, so zerfällt es unter Bildung von Salmiak, Thymochinon und eine geringe Menge eines chlorhaltigen Oeles. SO^2 führt Thymochinonchlorimid in Thymohydrochinon (Schmp. 139°) über; saures schwefligsaures Natrium dagegen bewirkt die Bildung einer *Amidothymolsulfosäure*, sowie einer schön krystallisirenden bei 169—170° schmelzenden Substanz (noch nicht näher untersucht — Ref.). In dieser Beziehung herrscht also zwischen dem Chinon- und dem Thymochinonchlorimid ein grosser Unterschied. Bei der Reduction mittelst Sn + HCl liefert ebenso letzteres Thymohydrochinon neben p-Amidothymol, während aus ersterem auffallend leicht p-Amidophenol regenerirt wird. — R. Schmitt [2] bemerkt hierzu dass diese Untersuchungen vor Veröffentlichung der Abhandlung Hirsch's [3] bereits abgeschlossen waren.

Amidoisobutylbenzol, $(C^4H^9)C^6H^4NH^2$, erhielt A. Studer [4] durch Erhitzen von Anilinchlorhydrat mit Isobutylalkohol auf 230 bis 250°. Farbloses Oel; Sdp. 230° (uncorr.), spez. Gew. 0,937 bei 25° C. Das Chlorhydrat der Base bildet schöne, weisse, beständige Tafeln; die Acetylverbindung (weisse Blättchen) schmilzt

---

1) Carstanjen, J. pr. Ch. [2] 3, 50.
2) J. pr. Ch. [2] 23, 195.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 298.
4) Berl. Ber. 14, 1472.

bei 170°. — *Isobutylamidoisobutylbenzol*, $(C^4H^9)C^6H^4NH(C^4H^9)$, wird auf ähnliche Weise dargestellt; Acetylderivat: Schmp. 73—74°, Sdp. über 300°. — *Isobutylphenol*, $(C^4H^9)C^6H^4OH$, wird auf bekannte Weise aus der Amidoverbindung gewonnen und krystallisirt in zolllangen, weissen, atlasglänzenden Nadeln vom Schmp. 99° und Sdp. 231° (uncorr.). *Dinitroisobutylphenol* schiesst aus Alkohol in prachtvollen, gelben Nadeln an und schmilzt bei 93°. — Später theilt A. S. [1]) mit, dass das Bromhydrat und das Jodhydrat des Amidoisobutylbenzols gut krystallisiren, dass ferner das Isobutylamidoisobutylbenzol, trotz der Reinigung durch Ueberführung in die Nitrosoverbindung und Reduction der letzteren, bei 250—270° siede, also offenbar ein Gemenge von *Isomeren* sei. *Isobutylanisol*, $C^4H^9C^6H^4(OCH^3)$, siedet bei 215,5° (uncorr.); spez. Gew. 0,9368 bei 27° C. *Benzoylisobutylphenol*, $C^4H^9C^6H^4(OCOC^6H^5)$, weisse Blättchen; Schmp. 83°, Sdp. 335° (uncorr.). *Acetyl*verbindung, $C^4H^9C^6H^4(OCOCH^3)$, farbloses Oel; Sdp. 245° (uncorr.), spez. Gew. 0,999 bei 24° C. — Beim Erhitzen mit P^2O^5 spaltet sich das Isobutylphenol in Isobutylen und Phenol.

Ad. Liebmann [2]) berichtet über eine neue *Synthese der homologen Phenole*, welche darin besteht Phenole mit Alkoholen bei Gegenwart von Zinkchlorid zu erhitzen. Dargestellt wurden auf diese Weise *Isobutylphenol*, $C^4H^9C^6H^4OH$ (Schmp. 97,5—98°, Sdp. 236—238). Aethyläther: Sdp. 234—236°. Dinitroproduct: Schmp. 93°. Beim Erwärmen des Phenols mit conc. H^2SO^4 wird Isobutylen abgespalten (vergl. auch Studer). *Amylphenol*, Schmp. 92—93°, Sdp. 248—250°. *Benzylphenol*, Sdp. 314—316°. Mit $FeCl^3$ geben alle diese Phenole keine Färbung.

Ein mit dem von Friedel und Crafts [3]) dargestellten, wahrscheinlich identisches *Amylbenzol* erhielt Jules Essner [4]) durch Einwirkung von Amylenchlorhydrat und $AlCl^3$ auf Benzol (am besten ohne Erwärmung der Masse). Sdp. 185—190°; spez. Gew. 0,8728 bei 0°. Dasselbe Amylbenzol entsteht auch aus Amylen (Sdp. 30—55°) und Benzol durch Zusammenbringen mit $AlCl^3$. Seiner Bildung nach ist der Körper als *tertiäres Amylbenzol (Dimethyläthylphenylmethan)* anzusprechen.

In dem zwischen 190—200° siedenden Antheil der gereinigten Harzessenz [5]) fand W. Kelbe [6]) einen weiteren *Kohlenwasserstoff*

1) Berl. Ber. 14, 2186.
2) Berl. Ber. 14, 1842.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 273.
4) Bull. soc. chim. 36, 212.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 329.
6) Berl. Ber. 14, 1240.

$C^{11}H^{16}$. Derselbe liefert eine *Sulfosäure*, deren *Bleisalz* in grossen, glänzenden Blättern von der Formel $(C^{11}H^{15}SO^{3})^{2}Pb + 3H^{2}O$ krystallisirt. Das Salz ist in heissem Wasser weit leichter löslich als in kaltem. Mit PCl^{5} und NH^{3} behandelt liefert es ein bei 65° schmelzendes *Sulfamid*. Chromsäuremischung oxydirt den Kohlenwasserstoff zu Isophtalsäure, woraus folgt, dass derselbe 2 Seitenketten (Aethyl und Propyl oder Methyl und Butyl) in m-Stellung besitzt.

Crotonylen liefert beim Schütteln mit $H^{2}SO^{4}$ (3 Th. Säure + 1 Th. $H^{2}O$) *Hexamethylbenzol* als eine weisse, krystalline Masse (Schmp. 163°). Als zweites Product wurde *Methyläthylketon* aufgefunden. Das Crotonylen war schon früher von Lermontowa aus Pseudobutylenbromid, CH^{3}-CHBr-CHBr-CH^{3}, dargestellt worden. Almedingen [1]).

ALKOHOLE DER AROMATISCHEN REIHE.

Richard Meyer [2]) empfiehlt folgendes Verfahren zur Darstellung von *Benzylalkohol:* 10 Th. Benzaldehyd werden mit einer Lösung von 9 Th. KOH in 6 Th. $H^{2}O$ bis zur bleibenden Emulsion geschüttelt und sich selbst überlassen. Den entstandenen Krystallbrei verdünnt man mit Wasser und schüttelt den Benzylalkohol mit Aether aus. Man reinigt denselben, *ohne* vorher zu trocknen, durch Rectification. *Ausbeute 92* °/o der Theorie. 100 Th. $H^{2}O$ lösen bei 17° etwa 4 Th. Benzylalkohol.

p-Brombenzylverbindungen (C. Loring Jackson und Woodbury Lowery [3])). *p-Brombenzylalkohol*, $C^{6}H^{4}BrCH^{2}OH$, wird leicht durch Kochen des p-Brombenzylbromids mit $H^{2}O$ oder durch Verseifen des Acetats mit verdünntem wässrigem NH^{3} erhalten. Lange, elastische, farblose, flache Nadeln (Schmp. 77°) von schönem Perlglanz und unangenehmem Geruch; fast unlöslich in kaltem, etwas löslich in heissem $H^{2}O$, sonst leicht löslich in den gewöhnlichen Mitteln. *Cyanid,* $C^{6}H^{4}BrCH^{2}CN$, leicht darstellbar; tetragonale (oder rhombische?) flach abgestumpfte Octaëder oder Zwillinge (Schmp. 47°). Beim Kochen mit alkoholischem Kali oder beim Erhitzen mit Salzsäure geht es leicht in *p-Brom-α-toluylsäure*, $C^{6}H^{4}BrCH^{2}COOH$, über. Diese Säure bildet flache Nadeln (Schmp.

---

1) Berl. Ber. **14**, 2073.
2) Berl. Ber. **14**, 2394.
3) Amer. Ch. J. **3**, 246.

114°), welche in kleinen Tafeln sublimiren; löslich in heissem Wasser, Alkohol etc. Chromsäure oxydirt schwierig zu p-Brombenzoësäure. Beschrieben werden NH^4-, Ag-, Cu-, Ba-, Ca-, Hg^2-, Hg-, Pb- und Fe-salz. — *p-Brombenzylsulfocyanat,* $C^6H^4BrCH^2CNS$, weisse Bänder, aus flach an einander gereihten Nadeln bestehend (Schmp. 25°). Die *p-Brombenzylamine* bilden sich durch Einwirkung von alkoholischem NH^3 auf p-Brombenzylbromid. Man trennt sie durch Behandlung mit H^2O, welches das Bromid des primären Amins löst. Die zurückbleibenden Bromide der secundären und tertiären Base werden durch NaOH zersetzt und durch fractionirte Krystallisation getrennt. Das *primäre Amin* ist flüssig und mit H^2O-dämpfen flüchtig. *Carbonat:* kleine, weisse, radialgruppirte Prismen (Schmp. 131—133°), unlöslich in Aether. *Chlorid:* flache Nadeln bei 260° unter Zersetzung schmelzend; leicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol löslich, unlöslich in Aether. *Chloroplatinat:* wasserfreie, orangebraune, monokline, in kaltem H^2O wenig lösliche Tafeln. Das *secundäre Amin* bildet ein krystallinisch erstarrendes Oel; die krystallisirte Verbindung schmilzt bei 50°. *Chlorid:* rhombische Säulen, häufig Zwillinge (Schmp. 283°), schwer löslich in H^2O und Alkohol. *Chloroplatinat:* gelbes, in H^2O unlösliches Pulver. Das *tertiäre Amin* soll aus Ligroïn mit dem constanten Schmp. 92°, aus Aether mit dem constanten Schmp. 76 bis 78° krystallisiren; feine, weisse, verfilzte Nadeln. *Chlorid:* zäher Firniss. *Chloroplatinat:* gelber, krystalliner Niederschlag, fast ganz unlöslich.

Ueber die relative chemische Activität einiger substituirter *Benzylbromide,* von C. Loring Jackson [1]). Es wird das Verhalten sowohl der 3 Monobrombenzylbromide, als auch des p-Chlor-, p-Brom- und p-Jodbenzylbromids gegen Natriumacetat in alkoholischer Lösung und gegen Wasser hinsichtlich der *Geschwindigkeit der Reaction* bei den einzelnen Verbindungen verglichen.

Durch Erhitzen von *Nitrobenzylchlorid* (resp. = Bromid) mit *secundären* und *tertiären Aminen* oder *Phenolen* bei Gegenwart oxydirender Metallsalze ($FeCl^3$) auf 150—160° stellen Lembach und Schleicher [2]) *blaue, grüne, violette* und *rothe Farbstoffe* dar. Diphenylamin gibt, je nach Anwendung von flüssigem oder festem Nitrobenzylchlorid, einen blauen resp. blaurothen Farbstoff; ähnlich auch Methyldiphenylamin. Benzyldiphenylamin und Nitrobenzyl-

---

1) Amer. Ch. J. **3**, 252.

2) Berl. Ber. **14**, 2317; D. R.P. 14945 vom 21. Aug. 1880.

chlorid liefern einen grünen Farbstoff; Dimethylanilin und Homologe violette und dieselben Körper bei Einwirkung auf Phenol, Resorcin, Kresol, α- und β-Naphtol rothe Farbstoffe.

Lässt man Brom auf *Benzylcyanid* bei 120—130° einwirken, so treten bromhaltige Producte aber keine Spur von Dicyanstilben[1]) auf. Der eine Körper ist in fast allen Mitteln äusserst schwer löslich, am leichtesten noch in siedendem Eisessig. Seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten nach ist diese Substanz als *Phenylbromacetimidbromid*, $C^6H^5_CHBr_C\begin{smallmatrix}=NH\\-Br\end{smallmatrix}$, anzusprechen. Wasser, siedender Alkohol, Alkalien zersetzen die Verbindung; mit *conc.* Salzsäure auf 150° erhitzt, entsteht Salmiak und ein bromhaltiges Oel (Phenylbromessigsäure?). Mit *verdünnter* Salzsäure auf 150° erhitzt liefert das Phenylbromacetimidbromid *Mandelsäure*, $C^6H^5_CHOH_COOH$, NH^4Br und HBr. — Das zweite, bromhaltige, aus Benzylcyanid entstehende Product ist *Phenylbromacetonitril*, $C^6H^5_CHBr_CN$. Der Körper spaltet beim Erhitzen HBr ab und liefert dabei *Dicyanstilben*. Am leichtesten erhält man letztere Verbindung durch Kochen des Nitrils mit alkoholischem KCy. Nimmt man bei dieser Reaction einen Ueberschuss von KCy, so entsteht neben Dicyanstilben *Dicyandibenzyl*, $C^6H^5CH(CN)CH(CN)C^6H^5$ (Schmp. 218°), welches auch durch Reduction von Dicyanstilben mittelst Na-Amalgam in saurer Lösung gewonnen werden kann. — Mit alkoholischem Kali zunächst bei gewöhnlicher Temperatur und hierauf bei Siedhitze behandelt, geht das Phenylbromacetonitril in *Diphenylfumarsäureanhydrid* über (Ausbeute 45 %). In der Kälte bleibt der Umwandlungsprozess bei der Bildung des Diphenylfumarimids stehen. — Beim Erhitzen von Benzylcyanid mit Brom auf 160—180° entsteht neben Dibenzylcyanid eine in goldgelben Nadeln krystallisirende, bromfreie Verbindung (Schmp. 242°, unter totaler Zersetzung), welche durch Kochen mit alkoholischem Kali in eine Säure $C^{14}H^{10}(CN)COOH$ (Schmp. ca 222°) übergeht. — *p-Dinitrodiphenylfumarsäureanhydrid* ist eine amorphe, bei 73° erweichende und beim Erkalten wieder hart und spröde werdende Substanz, welche durch Nitriren des Anhydrids mit rauchender HNO^3 erhalten wird. $KMnO^4$ in alkalischer Lösung oxydiren den Nitrokörper zu p-Nitrobenzoësäure (Schmp. 233°). Auch eine *p-Diamidodiphenylfumarsäure* (Schmp. ca 280°) kann

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 429.

auf übliche Weise aus dem Dinitrophenylfumarsäureanbydrid dargestellt werden. C. L. Reimer [1]).

AROMATISCHE ALDEHYDE.

Ueber die *Synthese der aromatischen Aldehyde* vermittelst Chromylchlorid, von E. Paternó und S. Scichilone [2]). Verff. theilen mit dass Ihnen bei einer Wiederholung der Versuche A. Étard's [3]) die Darstellung des *Cuminaldehyds* aus Cymol nicht gelang. Die bei der Reaction entstehende Flüssigkeit ist überhaupt kein Aldehyd, sondern eher, falls sie in der That die von Étard angegebene Zusammensetzung besitzt, ein Keton.

C. Loring Jackson und J. F. White [4]) führten die bereits früher beschriebenen substituirten Benzylchloride [5]) durch Kochen mit Bleinitratlösungen in die entsprechenden Aldehyde über. *p-Chlorbenzaldehyd* bildet lange, weisse Nadeln (Schmp. 47°), welche in H^2O nur mässig, sonst aber leicht löslich sind. *p-Brombenzaldehyd,* Nadeln vom Schmp. 57°. *p-Jodbenzaldehyd,* Nadeln; Schmp. 73°. *o-* und *m-Brombenzaldehyd* sind farblose, schwere Oele. Die drei p-Verbindungen geben, mit H^2S in alkoholischer Lösung behandelt, die entsprechenden *Thialdehyde* in Form von röthlichweissen Firnissen.

o-Nitrobenzaldehyd erhielten P. Friedländer und Robert Henriques [6]) durch gemässigte Oxydation von o-Nitrozimmtsäure mittelst $KMnO^4$ [7]) in alkalischer, stark verdünnter, kalter Lösung. Durch Ausschütteln mit Aether und Umkrystallisiren aus Essigsäure erhält man den Aldehyd rein. Zur Darstellung grösserer Mengen empfiehlt es sich, o-Nitrozimmtsäureäther mit rauchender HNO^3 und $NaNO^2$ zu behandeln, die Masse mit H^2O zu versetzen und das abgeschiedene gelbe Oel unter zeitweiligem Zusatz von Soda im Wasserdampfstrom zu destilliren, wobei der Aldehyd übergeht. Derselbe schmilzt bei 46° und besitzt im wesentlichen die von S. Gabriel und R. Meyer (s. diese) angegebenen Eigenschaften. Durch vorsichtige Oxydation mit CrO^3 geht der Aldehyd in o-Nitrobenzoësäure (Schmp. 148°) über; mit conc. Natronlauge

1) Berl. Ber. **14,** 1797.
2) Gazz. ch. it. **11,** 53.
3) Vgl. diesen Bericht, sowie Jahresb. f. r. Ch. 1878, 285; 1880, 340.
4) Amer. Ch. J. **3,** 30.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 307; 334; 335.
6) Berl. Ber. **14,** 2801.
7) Man soll nur etwa die Hälfte der theoretisch nöthigen Menge nehmen.

behandelt, liefert er o-Nitrobenzoësäure und *o-Nitrobenzylalkohol* (gelbliche Nadeln, Schmp. 74°). Sn + HCl reduciren den Aldehyd zu einer mit H^2O-dämpfen flüchtigen, öligen Base.

p-Nitrobenzylchlorid wird nach H. Schmidt [1]) durch Erhitzen mit Metalloxyden (CuO, PbO^2 etc.) oder sauerstoffabgebenden Salzen in *p-Nitrobenzaldehyd* umgewandelt. Ebenso lassen sich das Bromid, Sulfid und Sulfhydrat auf diese Weise in den Aldehyd überführen.

p-Nitrobenzaldehyd. (O. Fischer [2]).) Dem schon von O. Fischer und Th. Greiff [3]) Mitgetheilten ist noch hinzuzufügen, dass der Aldehyd aus heissem Wasser in zollangen farblosen dünnen Prismen krystallisirt, bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirt und mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig ist. In kaltem Wasser und Ligroïn schwer, in Aether ziemlich schwer, in Alkohol, Benzol und Eisessig leicht löslich. Verbindet sich mit conc. $NaHSO^3$ zu einer leicht löslichen Verbindung (irisirende Blättchen), welche man zur Rückgewinnung des Aldehyds in stark concentrirter Lösung mit sehr conc. Sodalösung versetzen muss. Schmp. 106°. Charakteristischer Aldehydgeruch. Reductionsmittel bilden rothgelbe Producte; mässig conc. Salpetersäure verändert kaum; $K^2Cr^2O^7 + H^2SO^4$ oxydiren zur p-Nitrobenzoësäure. Concentrirtes Ammoniak scheint Nitrohydrobenzamid zu bilden (ziegelrothes amorphes Pulver). Mit Anilin entsteht $C^6H^4(NO^2)CH{=}NC^6H^5$, bei 93° schmelzende schwachgelbe Plättchen, die durch verdünnte Säuren wieder verseift werden. — Verhalten gegen Dimethylanilin vgl. bei Triphenylmethan.

Nach A. Baeyer's [4]) Patent wird *p-Nitrobenzaldeyhd* durch gemässigte Oxydation der p-Nitrozimmtsäure resp. deren Aether dargestellt; am besten benutzt man ein Gemisch aus HNO^3 (oder Nitraten) und H^2SO^4. Nach Abscheidung durch H^2O wird der Aldehyd durch Behandlung mit Alkalien oder $HNaSO^3$ gereinigt.

L. Claisen [5]) wiederholte die Versuche Schmidt's (s. p. 199) und fand dessen Angaben, besonders was die Zusammensetzung der beschriebenen Verbindungen betrifft, nicht bestätigt. Der Körper $C^{21}H^{20}O^6$ aus Aceton und Furfurol ist nämlich nichts anders als *Monofurfurylidenaceton,* $C^8H^8O^2 = C^4H^3O{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH^3$ (unter 34 mm Druck constant bei 135—137° ohne Zersetzung siedend;

1) Berl. Ber. **14**, 2604; D. R.P. 15881 vom 20. Febr. 1881.
2) Berl. Ber. **14**, 2520.
3) Berl. Ber. **13**, 670; nur kurz wiedergegeben in Jahresber. f. r. Ch. 1880, 440.
4) Berl. Ber. **14**, 2317; D. R.P. 15743 vom 20. Febr. 1881.
5) Berl. Ber. **14**, 2468.

Schmp. 39—40°). Ebenso ist die von S. als $C^{41}H^{34}O^{3}$ beschriebene Verbindung, welche aus Benzaldehyd und Aceton unter dem Einflusse von Natronlauge entsteht, nach der Formel $C^{17}H^{14}O$ zusammengesetzt und ist weiter nichts als *Dibenzylidenaceton.* Das Hauptproduct bei dieser Reaction, *Monobenzylidenaceton* (85 °/o vom Gewichte des angewandten Benzaldehyds!) hat S. ganz übersehen. Behandelt man diese Verbindung abermals mit Benzaldehyd oder einem andern Aldehyd und Natronlauge, so erhält man leicht *Dibenzyliden-* resp. ein *gemischtes Keton.*

Ausserdem auf die pag. 162 angegebene Weise erhält man nach L. Claisen und A. Claparède [1]) *Dibenzylidenaceton* auch noch auf die Weise, dass man in ein stark gekühltes Gemisch von 20 Th. Benzaldehyd, 6 Th. Aceton und 40 Th. Eisessig 30 Th. conc. $H^{2}SO^{4}$ tröpfeln lässt und das Ganze 6—8 Stunden lang in Eiswasser stellt. Das Keton wird hierauf durch Eiswasser abgeschieden und umkrystallisirt. Die Krystalle gehören nach Bodewig's Messungen dem monoklinen (nicht dem quadratischen, wie früher angegeben) System an. Bei der Destillation zersetzt sich die Verbindung, und aus diesem Grunde ist es unmöglich, sie durch Destillation des zimmtsauren Kalkes zu erhalten. Mit Brom liefert der Körper ein bei 206—208° schmelzendes *Tetrabromid* [2]). — *Monobenzylidenaceton* bildet sich beim Erhitzen von Aceton mit Benzaldehyd und Acetanhydrid, am besten unter Zusatz von etwas Chlorzink. Es ist ein gelbliches, angenehm riechendes Oel, vom Sdp. 260—262° (Hg im Dampf), welches nur in reinem Zustande zu einer aus dicken Tafeln bestehenden Krystallmasse erstarrt. Die Krystalle schmelzen bei 41—42°. Dieses Keton ist mit dem *Acetocinnamon* [3]) identisch. Mit Brom vereinigt sich der Körper zu einem in kurzen Nadeln (Schmp. 124—125°) krystallisirenden *Dibromid.* — *Benzylidenacetophenon,* $C^{6}H^{5}_CH{=}CH_CO_C^{6}H^{5}$, aus Benzaldehyd und Acetophenon durch Einwirkung von HCl, $H^{2}SO^{4}$ oder Acetanhydrid erhalten, krystallisirt aus Ligroïn in langen, ziemlich breiten, hellgelben Prismen oder dicken, sechsseitigen Tafeln des rhombischen Systems (Schmp. 57—58°; Sdp. 345—348°). Das *Dibromid,* $C^{15}H^{12}OBr^{2}$, bildet farblose, kurze Prismen vom Schmp. 156—157°. Bei der Darstellung des Ketons vermittelst HCl entsteht als Zwischenproduct *Chlorhydrocinnamylphenylketon,*

1) Berl. Ber. 14, 2460.

2) Auch das früher beschriebene *Benzylidenmesityloxyd* gibt ein bei 118° schmelzendes, in Prismen krystallisirendes *Tetrabromid.*

3) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 357.

wahrscheinlich $C^6H^5_CHCl_CH^2_CO_C^6H^5$, welches leicht in Blättchen des rhombischen Systems erhalten wird. Der Körper ist in kaltem Alkohol und Aether schwer, in heissem leicht löslich. Rasch erhitzt schmilzt die Verbindung bei 119—120°, bei langsamem Erhitzen dagegen schon zwischen 110 und 112°; sie geht dabei unter HCl-Abspaltung in Benzylidenacetophenon über. Verdünnte HNO^3 oxydirt das Benzylidenacetophenon zu Benzoësäure und Benzoylameisensäure; Salzsäure spaltet das Keton beim Erhitzen auf 180—200° wieder in Benzaldehyd und Acetophenon, während Jodwasserstoffsäure (bei Gegenwart von etwas P) Reduction zu *Dibenzylmethan* [1]) (Sdp. 290—295°) bewirkt. — Die mit Hülfe von HCl herbeigeführten Condensationen von Aceton mit andern Aldehyden (Acetaldehyd, Chloral, Salicylaldehyd, Furfurol) verlaufen nicht so einfach als die soeben beschriebenen. Bessere Resultate, namentlich bei Aceton und Furfurol, werden durch Anwendung von Natronlauge an Stelle des HCl erzielt. (Vergl. J. G. Schmidt.)

Weitere Abkömmlinge des *Piperonals* [2]) sind von C. Lorenz [3]) dargestellt worden. *Methylendioxyphenylangelikasäure*, $CH^2\langle{}^{O}_{O}\rangle C^6H^3_CH{=}C(C^2H^5)_COOH$, wird durch Kochen von 5 Th. Piperonal mit 3 Th. Natriumacetat und 8 Th. Buttersäureanhydrid erhalten. Sie bildet schwer zu reinigende, weisse Nadeln (Schmp. 120—160°), und ist mit der Hydropiperinsäure isomer. Bei der Reduction mit Na-Amalgam in alkalischer Lösung geht sie in *Methylendioxyphenylvaleriansäure* über. — Eine erneute Untersuchung der *Piperin-* und der *Hydropiperinsäure* ergab Verf. dieselben Resultate wie Strecker [4]), Foster [5]) und Fittig [6]). Verf. hat ferner das Verhalten der Piperin- und Hydropiperinsäure, sowie der beiden neuen Säuren gegen Reagentien geprüft und die Ergebnisse in einer Tabelle zusammengestellt. — Mit alkoholischem NH^3 liefert Piperonal *2 Condensationsproducte*. Das eine Product entsteht bei Gegenwart von etwas Blausäure; es bildet schiefe Prismen (Schmp. 213°) von der Formel: $C^{24}H^{18}N^2O^6$. Die zweite Verbindung krystallisirt in Nadeln (Schmp. 172°); sie entsteht bei Abwesenheit von Blausäure und besitzt ebenfalls die Zusammensetzung $C^{24}H^{18}N^2O^6$. Beide Körper sind indifferent und scheinen

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 430.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 382.
3) Berl. Ber. **14**, 785.
4) Ann. Ch. **105**, 317; **118**, 280.
5) Ann. Ch. **124**, 115.
6) Ann. Ch. **152**, 25; **159**, 129; Jahresb. f. r. Ch. 1874, 406.

zum Piperonal in derselben Beziehung zu stehen, wie Hydrobenzamid und Amarin zum Benzaldehyd. Mit Anilin erhitzt, liefert Piperonal die Verbindung $C^{14}H^{11}NO^{2}$ (Nadeln vom Schmp. 65°).

Methylendioxymandelsäure, $CH^{2}\langle{}^{O}_{O}\rangle C^{6}H^{3}$-(COH)-COOH, durch Verseifen des öligen *Piperonalcyanhydrins* (aus 5 Th. Piperonal und 5,3 Th. 17-procentiger Blausäure darzustellen) mit Salzsäure gewonnen, bildet körnige, röthliche Krystalle vom Schmp. 152—153° und ist eine starke Säure, verharzt aber leicht. Alkoholisches NH^{3} führt das Piperonalcyanhydrin in das entsprechende Amidocyanhydrin über, aus welchem durch Verseifen mit HCl leicht *Methylendioxyphenylamidoessigsäure*, $CH^{2}\langle{}^{O}_{O}\rangle C^{6}H^{3}$-($CHNH^{2}$)-COOH, zu gewinnen ist. Weisse Nadeln (Schmp. 210°); schwer in heissem $H^{2}O$ löslich, fast unlöslich in Alkohol und Aether. Säuren und Alkalien lösen die Verbindung leicht. Von den Salzen ist nur das Mg-salz leichter löslich, die übrigen bilden meist amorphe, in $H^{2}O$ schwer oder unlösliche Niederschläge. Conc. $H^{2}SO^{4}$ löst die Amidosäure mit fleischrother Farbe; beim Erhitzen wird diese Lösung braun, Zusatz von $H^{2}O$ stellt dann die ursprüngliche Färbung wieder her.

Cuminoïn und *Anisoïn* nennt Magnus Bösler [1]) zwei dem Benzoïn analoge Verbindungen, welche wie dieses beim Kochen der betreffenden Aldehyde mit KCy in alkoholischer Lösung entstehen. Zur Darstellung von *Cuminoïn* kocht man 10 gr Cuminol mit 10 gr $H^{2}O$, 20 gr Alkohol und 2 gr KCy 1½ Stunde lang am Rückflusskühler, filtrirt die nach längerem Stehen in der Kälte abgeschiedenen Krystalle von Cuminoïn ab und kocht die Mutterlauge abermals mit 3 gr KCy; man erhält so eine zweite Krystallisation von Cuminoïn (Ausbeute 40—45 %). Das Rohproduct wird durch Auflösen in wenig Aether, Versetzen mit einer grossen Menge Ligroïn (Sdp. 50—75°), Abdestilliren des Aethers und Krystallisirenlassen der Ligroïnlösung gereinigt. Nadelförmige Krystalle vom Schmp. 98°; in $H^{2}O$ sehr wenig, in Ligroïn schwer, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Fehling'sche Lösung wird schon in der Kälte reducirt. Kali- oder Natronlauge färben die alkoholische Lösung des Cuminoïns blauviolett; Na-Amalgam bewirkt Reduction zu einem Pinakon und zu *Hydrocuminoïn* (Schmp. 135°). Das Cuminoïn B.'s ist von dem von Raab [2]) beschriebenen

1) Berl. Ber. 14, 323. 2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 355.

»Cuminoïn« ganz verschieden. *Desoxycuminoïn*, $C^8H^7_C^6H^4_CH^2_CO_C^6H^4_C^3H^7$, durch Reduction des Cuminoïns mittelst Sn + HCl gewonnen, krystallisirt in Blättchen (Schmp. 58°) welche bei höherer Temperatur sich zersetzen. Oxydirt man Cuminoïn durch trocknes Chlor, so entsteht *Cuminil*, $C^3H^7_C^6H^4_CO_CO_C^6H^4_C^3H^7$; schwefelgelbe, bei 84° schmelzende Prismen; in Ligroïn und H^2O schwer, sonst leicht löslich; unzersetzt destillirbar. Durch Schmelzen mit Alkalien und etwas H^2O wird aus dieser Verbindung *Cuminilsäure*[1] $\genfrac{}{}{0pt}{}{C^3H^7_C^6H^4}{C^3H^7_C^6H^4}\Big\rangle C \Big\langle \genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{COOH}$, erhalten; feine, weisse Nadeln (Schmp. 119—120°); sehr schwer in H^2O, in Alkohol etc. leicht löslich. Von den Salzen dieser Säure sind die der Alkalien leicht, schwerer die der alkalischen Erden und die der Schwermetalle fast unlöslich in H^2O. $K^2Cr^2O^7$ in Eisessiglösung oxydirt zu Cuminsäure und (wahrscheinlich) Dicuminilketon. — Auf dieselbe Weise wie das Cuminoïn wird auch das *Anisoïn* (bereits von Rossel[2]) kurz beschrieben) erhalten; es schmilzt bei 113° (R. gibt 109—110° an). Oxydationsmitteln führen die Verbindung je nach den Bedingungen in Anissäure oder *Anisil*, $(CH^3O)C^6H^4_CO_CO_C^6H^4(OCH^3)$. Man erhält diese Verbindungen am besten durch Oxydation mit Fehling'scher Lösung. Goldgelbe Nadeln vom Schmp. 133°; schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich; unzersetzt destillirbar. Alkalien führen das Anisil in *Anisilsäure*, $\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH^3O)C^6H^4}{(CH^3O)C^6H^4}\Big\rangle C \Big\langle \genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{COOH}$, über; feine, weisse Nadeln vom Schmp. 164°. Beim Erhitzen zersetzt sich die Säure unter Entwicklung rothvioletter Dämpfe; in conc. H^2SO^4 löst sie sich mit prachtvoll rothvioletter, auf Zusatz von H^2O wieder verschwindender Farbe. Oxydationsmittel ($K^2Cr^2O^7$ in Eisessiglösung) spalten in CO^2, H^2O und *Dimethyldioxybenzophenon*, $CO\Big\langle \genfrac{}{}{0pt}{}{C^6H^4(OCH^3)}{C^6H^4(OCH^3)}$, farblose Nadeln, (Schmp. 144°), in H^2O unlöslich, in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform leicht löslich; unzersetzt destillirbar. Man erhält die Verbindung auch aus Dioxybenzophenon (Staedel[3])) durch Erwärmen mit alkoholischem Natron und Jodmethyl. *Dibromid*, $C^{15}H^{12}Br^2O^3$; Nadeln vom Schmp. 181°. Die umgekehrte Umwandlung der Dimethylverbindung in Dioxybenzophenon gelang

---

1) Emil Fischer bemerkt hierzu, dass auch die *Benzilsäure* am besten auf diese Weise dargestellt werde.

2) Ann. Ch. **151**, 33.

3) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 433.

nicht; HCl bewirkt beim Erhitzen auf 120° eine weitergehende Zersetzung. — Das Dimethyldioxybenzophenon enthält die Methylgruppen in p-Stellung zu den Carboxylgruppen.

Zu der Abhandlung von Bösler bemerkt Oscar Widman [1]), dass Er ebenfalls *Cuminoïn* und einige Derivate derselben dargestellt habe und die Angaben B.'s im wesentlichen bestätigen könne. Das Cuminoïn bildet nach Seinen Angaben weisse Nadeln vom Schmp. 101° und liefert ein in durchsichtigen, glänzenden, schiefen, vierseitigen Tafeln oder Prismen krystallisirendes *Acetyl*derivat (Schmp. 75°). — *Cuminil* wird in sehr guter Ausbeute durch Oxydation von Cuminoïn mit der theoretischen Menge Chromsäuremischung erhalten. Als Nebenproduct entsteht eine kleine Menge *Chininsäure*.

AROMATISCHE SÄUREN.

EINBASISCHE SÄUREN.

Nach Hager [2]) lösen 100 Th. Weingeist (0,835 spez. Gew.) 7,5—7,9 Th. *Natriumbenzoat* bei 17—20°; die Abstammung der Benzoësäure ist dabei gleichgiltig.

Wie L. Claisen [3]) mittheilt, ist keine einzige der älteren Angaben über *Benzoylbromid* richtig. Man erhält diesen Körper durch Einwirkung von PBr^5 auf Benzoësäure, kann denselben aber dann nicht vollständig von $POBr^3$ trennen. Besser erwärmt man geschmolzen, gepulverte Benzoësäure mit PBr^3 und destillirt das Benzoylbromid im Vacuum ab. Durch Rectification bei gewöhnlichem Druck erhält man die Verbindung rein als farblose, stechend riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Sdp. 218—219° (Hg ganz im Dampf) und spez. Gew. 1,5700 bei 15°. Durch starkes Abkühlen erstarrt dieselbe zu einer etwas unter 0° wieder schmelzenden Masse. Mit Benzaldehyd verbindet sich das Benzoylbromid unter Erwärmung direct zu *Benzylidenbrombenzoat*, $C^6H^5\text{_}CH\left\langle{Br \atop O\text{_}C^7H^5O}\right.$, welches aus Ligroïn in farb- und geruchlosen, dicken Tafeln vom Schmp. 69—70° krystallisirt. Die Krystalle zersetzen sich leicht an der Luft in Benzaldehyd (resp. Benzoësäure) und

1) Berl. Ber. 14, 609.
2) Berl. Ber. 14, 2423; nach Pharm. Centralh. 1881, 435.
3) Berl. Ber. 14, 2473.

Benzoylbromid (resp. Benzoësäure und HBr). Destillirt man die Verbindung, so geht bei 195—200° hauptsächlich Benzaldehyd, von da ab bis 220° Benzoylbromid über; in der Vorlage erstarrt das Destillat nach einiger Zeit wieder zur Doppelverbindung. Es ist diess der Körper welchen Liebig-Wöhler [1]) und Paternó [2]) als »Benzoylbromid« beschrieben haben. — Zu bemerken ist noch, dass Benzoylbromid *nicht* durch Destillation von Benzoylchlorid über Bromkalium erhalten werden kann, wie in manchen Lehrbüchern angegeben wird.

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycocollsilber entstehen *Benzoylglycocoll, Hippurylglycocoll*, $[(C^6H^5CO)_HN_CH^2_CO]_HN_CH^2_COOH$ (rhombische Blättchen vom Schmp. 206,5°; unlöslich in CCl^3H, mit H^2O und HCl in 1 Mol. Benzoësäure und 2 Mol. Glycocoll zerfallend), und eine *Säure* $C^{10}H^{12}N^3O^4$, welche sich bei ca 240° ohne zu schmelzen schwärzt. Diese Säure bildet kleine mikroskopische Nadeln und zerfällt beim Kochen mit verdünnter HCl ebenfalls in Benzoësäure und Glycocoll. Vorläufige Mittheilung von Th. Curtius [3]).

E. Paternó [4]) erhielt durch Einwirkung von HFl auf Diazoamidodracylsäure *p-Fluorbenzoësäure* vom Schmp. 182°, welche auch Schmitt und Gehren [5]) aus Diazoamidobenzoësäure (Griess) erhalten und als m-Verbindung beschrieben hatten. Verf. wiederholte die Versuche von S. und G. und erhielt dabei eine neue *Fluorbenzoësäure* vom Schmp. 123°, deren Ca-salz und Ba-salz mit 3 H^2O krystallisiren, und deren *Methyl*äther bei 192—194° siedet. Die von S. und G. beschriebene Verbindung gehört also ebenfalls der p-Reihe an, während der neue Körper die wirkliche *m-Säure* ist.

Abweichend von dem Gesetz, dass die *Ortho-Verbindungen durch Chromsäure verbrannt werden*, haben G. Schulz und H. Strasser [6]) das o-Bromdiphenyl (s. dies) durch dieses Reagens zu *o-Brombenzoësäure* oxydiren können. Das o-Chlordiphenyl zeigt nach Kramers ein analoges Verhalten.

Durch Erhitzen von *o-Nitrobenzoësäure* mit Brom auf höchstens 260° (Explosion sonst fast unvermeidlich) erhielten Ad. Claus und Aug. Lade [7]) neben *Tetrabrombensol* (Schmp. 160°) und wenig *(1, 2, 5)-Dibrombenzoësäure* [8]) (in H^2O sehr schwer löslich,

1) Ann. Ch. **3**, 266.
2) Gazz. ch. it. **1**, 586.
3) J. pr. Ch. [2] **24**, 239.
4) Gazz. ch. it. **11**, 90.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1870, 687.
6) Ann. Ch. **207**, 354; Berl. Ber. **14**, 613.
7) Berl. Ber. **14**, 1168.
8) Von A. Cl. als »o-allo-m-Dibrombenzoësäure« bezeichnet. Litteraturangaben s. in der Abhandl.

Schmp. 153°; Ba-salz mit $2^1/_2$ H^2O) hauptsächlich *(1, 2, 3)-Dibrombenzoësäure* (in H^2O leichter löslich, Schmp. 148°; Ba-salz mit 3 H^2O, Ca-salz mit 2 H^2O, K-salz mit 1 Mol. H^2O.) Verff. halten dieselbe für identisch mit der Säure von Nevile und Winther [1]).

p-Nitrobenzoësäure wird von Brom nur unter Druck bei ca 270—290° angegriffen, wobei die Nitrogruppe vollständig eliminirt, die Carboxylgruppe aber nur zum Theil abgespalten wird. Als Hauptproducte entstehen *p-Brombenzoësäure* (Schmp. 215°) und *Tetrabrombenzol* (weisse Nadeln, Schmp. 160°); in geringeren Mengen treten *p-m-Dibrombenzoësäure* [2]) (Schmp. 228°) und *p-Dibrombenzol* (Schmp. 89°, Sdp. 220°) auf. W. Halberstadt [3]).

o-p-Dinitrobenzoësäure verhält sich gegen Brom bei höherer Temperatur ganz ähnlich wie o- und p-Nitrobenzoësäure. Unter totaler Abspaltung der Nitrogruppen und partieller Eliminirung der Carboxylgruppe bilden sich Brombenzole und *Dibrombenzoësäure* (Schmp. 223°; Ba-salz + $4^1/_2$ H^2O). W. Halberstadt [4]).

Methylphenylamidobenzoësäure, $(CH^3)(C^6H^5)N_C^6H^4_COOH$, entsteht durch Einwirkung von $COCl^2$ auf Methyldiphenylamin, indem man eine Lösung dieser Base in Benzol mit CO^2Cl^2 bei 0° sättigt und dann im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Durch Digeriren mit H^2O wird das entstandene Chlorid in die freie Säure übergeführt; man löst dieselbe in NH^3 und fällt durch Essigsäure. Farblose Blättchen vom Schmp. 184°. HCl spaltet bei 200° in Diphenylamin, CO^2 und CH^3Cl. Ba-salz: schneeweisse, perlmutterglänzende Blättchen. Ag-salz: weisser, amorpher Niederschlag. W. Michler und A. Sarauw [5]).

Hugo Schiff [6]) hat durch Einwirkung von Aldehyden und ähnlichen Körpern auf Amidosäuren in mässig concentrirten, warmen, wässrigen Lösungen *alkylensubstituirte Amidosäuren* erhalten. *o-Oxybenzyliden-m-amidobenzoësäure*, $C^6H^4\langle{N{=}CH_C^6H^4(OH) \atop COOH}$, (aus Salicylaldehyd [7]) und Amidobenzoësäure) bildet lange, gelbliche Nadeln vom Schmp. 190°. Diese sowie auch die folgenden Verbindungen sind in Alkohol und Benzin so leicht löslich, dass man sie aus diesen Mitteln nicht umkrystallisiren kann. Ebenso kann eine

1) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 304.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 297.
3) Berl. Ber. **14**, 907; vergl. auch die »Erklärung« W. H.'s; Berl. Ber. **14**, 1172.
4) Berl. Ber. **14**, 2215.
5) Berl. Ber. **14**, 2180.
6) Ann. Ch. **210**, 114; Gazz. ch. it. **11**, 451.
7) H. S. bemerkt hierzu, dass Salicylaldehyd aus Salicin Furfurol enthalten kann.

wässrige Lösung der Oxybenzylidenamidobenzoësäure nicht concentrirt werden, da die Verbindung durch heisses H^2O partiell dissociirt wird und der Aldehyd sich verflüchtigt. Mit Amidosalicylsäure (1, 2, 5) bildet der Salicylaldehyd eine in farblosen, an der Luft chromgelb werdenden Nadeln krystallisirende Verbindung $(OH)\overset{2}{C^6}H^3\begin{matrix}\overset{5}{-}N=\overset{1}{C}H-C^6H^4(\overset{2}{O}H) \\ \underset{1}{-}COOH\end{matrix}$. Die aliphatischen Aldehyde verhalten sich gegen Amidosäuren gerade so wie die aromatischen; die entsprechenden Verbindungen sind aber in H^2O wenig löslich, so dass aus concentrirteren Lösungen die Amidosäure fast quantitativ abgeschieden wird. *Aethyliden-m-amidobenzoësäure*, $C^6H^4\begin{matrix}N=CH-CH^3 \\ COOH\end{matrix}$, ist eine weisse, käsige Masse, welche beim Kochen mit H^2O sich lebhaft roth färbt und erhärtet, indem sie theilweise in eine salzartige Verbindung der Aethylidenamidobenzoësäure mit Aethylidenanilin übergeht. *Isobutyliden-m-amidobenzoësäure* bildet weisse, aus feinen Nadeln bestehende Flocken; sie schmilzt zwischen 145 und 150° und ist bei 190° völlig zersetzt. Die *Isoamyliden*verbindung schmilzt gegen 130° und gibt bei höherer Temperatur CO^2 und flüssiges *Amylidenanilin*. *Oenanth-m-amidobenzoësäure* (zähflüssiges Oel) entsteht nur schwierig, ebenso die *Benzyliden-m-amidobenzoësäure*. Isatin vereinigt sich leicht mit m-Amidobenzoësäure zu *Isatamidobenzoësäure*, $C^6H^4\begin{matrix}\overset{3}{N}=\overset{1}{C}-C^6\overset{2}{H^4} \\ \underset{1}{}COOH\ CO\end{matrix}NH$; harte, gelbe Krystalle, welche bei 251—253° unter Zersetzung schmelzen; es entsteht hierbei *Phenylimesatin*. Die mit Aldehyden der Fettreihe entstehenden substituirten Amidobenzoësäuren geben mit conc. HNO^3, welche durch $K^2Cr^2O^7$ rothgelb gefärbt ist, eine intensive, rasch verschwindende violette Färbung. — *Amidocuminsäure* verhält sich wie m-Amidobenzoësäure, dagegen gaben Glycocoll, Leucin, Tyrosin und Asparagin bei directer Einwirkung der Aldehyde (ohne wasserentziehende Mittel) keine analogen Derivate. *Isobutyliden-o-amidobenzoësäure* liefert bei der Destillation über Zinkstaub ein öliges Product von intensivem Chinolingeruch (Methylchinolin oder Hydroderivat desselben?).

Ueber Verbindungen von *aromatischen Diazosäuren* mit *Phenolen* berichtet Peter Griess[1]). Man erhält diese Verbindungen

---

1) Berl. Ber. **14**, 2032.

durch Eintragen des Nitrats oder Chlorids der Diazosäure in eine alkalische Phenollösung. *m-Azobenzoësäurephenol*, $C^6H^4\langle^{COOH}_{N=N_C^6H^4(OH)}$, bildet röthliche Nädelchen vom Schmp. 220°, welche in Alkohol und Aether sehr leicht, in siedendem H^2O nur schwer löslich sind. Ba-salz: $[C^6H^4(N{=}NC^6H^4OH)(COOba)]^2 + 3^1/_2\ H^2O$ [1]; hellgelbe Nadeln, in heissem Alkohol leichter als in H^2O löslich. *m-Azobenzoësäure-o-phenolsulfosäure*, $C^6H^4\langle^{COOH}_{N=N_C^6H^3(OH)(SO^3H)} + {}^1/_2H^2O$; braunrothe, krystallinische Körner, welche sich beim Erhitzen zersetzen und in H^2O und Alkohol sehr leicht löslich sind. Beschrieben werden: saures K-, saures ba- [1]) und neutrales Ba-salz; es sind gelbgefärbte, in H^2O schwer oder nicht lösliche Verbindungen. — *m-Azobenzoësäureresorcin*; braunrothe, violettglänzende Nadeln oder braungelbe, schmale Blättchen, welche beim Erhitzen verkohlen. — *m-Azobenzoësäure-β-naphtol* krystallisirt aus Alkohol in rothgelben, goldglänzenden Nadeln oder Blättchen; Schmp. 235°. K-salz + 2 H^2O. Ba-salz + $3^1/_2$ H^2O. Der *Aethyläther*, $C^6H^4\langle^{COOC^2H^5}_{N=N_C^{10}H^6(OH)}$, ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich; gelbrothe Nadeln, oder goldgrün schimmernde Blättchen vom Schmp. 104°. *-Amid*, $C^6H^4\langle^{CONH^2}_{N=N_C^{10}H^6(OH)}$, orangefarbige, haarfeine Nadeln, welche unter Zersetzung schmelzen. *-Sulfosäure*, dunkelrothbraune, grünglänzende Nadeln oder Blättchen; beim Erhitzen tritt Verkohlen ein. Saures ba-salz [1]) + 4 H^2O: rothgelber, krystalliner Niederschlag. — *m-Azobenzoësäure-β-naphtol-α-disulfosäure* ist eine gelbrothe, kaum krystalline Masse, welche in H^2O und Alkohol sehr leicht, in Aether nicht löslich ist. Saures Ba-salz + 6 H^2O und neutrales Ba-salz + 12 H^2O; beides sind rothe Niederschläge. — *m-Azosulfobenzoësäure-β-naphtol-α-disulfosäure* ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt in glänzenden, gelbrothen Nadeln oder Prismen. Saures Ba-salz + 3 H^2O; neutrales Ba-salz + 5 H^2O. — *Azoanissäure-β-naphtol*,

$$C^6H^3\begin{cases}COOH\\OCH^3\\N{=}N_C^{10}H^6(OH)\end{cases} + 1^1/_2\ H^2O,$$

stellt eine amorphe, hochrothe Masse dar, welche selbst in kochendem Alkohol nur sehr schwer löslich ist und daraus in kleinen Blättchen krystallisirt.

---

1) ba = $^1/_2$ Ba.

Saures Ba-salz + $4^1/_2$ H^2O. -*Sulfosäure;* dunkelrothe, wahrscheinlich krystallwasserhaltige, sehr kleine Nädelchen, welche beim Zerreiben einen schön grünen Metallglanz zeigen. Saures Ba-salz + 8 H^2O. -*α-Disulfosäure* + 3 H^2O, ähnlich der Monosulfosäure; saures K-salz + 6 H^2O. — Die β-Naphtol-, resp. β-Naphtolsulfosäure-Verbindungen der *Diazoäthlylsalicylsäure* sind ebenfalls schöne, scharlachrothe Farbstoffe. Näher untersucht wurden sie nicht. — *Azohippursäure-β-naphtol* bildet rothgelbe, unter Zersetzung schmelzende Nadeln. — Verf. knüpft hieran einige Bemerkungen über das Verhalten dieser Doppelsäuren gegen Reductionsmittel. Doppelsäuren, welche keine Sulfogruppe enthalten, erleiden beim Kochen mit Sn + HCl die gewöhnliche Spaltung in Amidosäure und Amidophenol, ebenso verhält sich die m-Azobenzoësäure-o-phenolsulfosäure. Diejenigen Säuren dagegen, bei welchen die Sulfogruppe sich in dem Naphtolrest befindet, spalten sich unter gleichzeitiger Aufnahme von H^2O in Amidosäure, Amidonaphtol und H^2SO^4. Bedient man sich aber des wässrigen Schwefelammoniums an Stelle von Sn + HCl zur Reduction, so wird die Sulfogruppe nicht eliminirt und es entsteht Amidonaphtolsulfosäure als zweites Spaltungsproduct. Auf diese Weise dargestellt wurden: β-*Amidonaphtolmonosulfosäure,* $C^{10}H^5(OH)(SO^3H)(NH^2)$ (grauweisse Nadeln oder Prismen, in kochendem H^2O und Alkohol schwer, in Aether gar nicht löslich) und β-*Amidonaphtol-α-disulfosäure,* $C^{10}H^4(OH)(SO^3H)^2(NH^2)$ (schmutzig weisse, schmale Blättchen, in Wasser und Weingeist leicht löslich; in lufttrockenem Zustand enthält die Verbindung 3 Mol. H^2O).

p-Tolylphosphinsäure [1]) wird durch $KMnO^4$ in alkalischer Lösung leicht zu *p-Benzophosphinsäure,* $C^6H^4\langle{COOH \atop PO(OH)^2}$, oxydirt. Die nach dem Uebersättigen mit Essigsäure und Eindampfen resultirende Salzmasse wird mit Alkohol, welcher das saure benzophosphinsaure Kalium, $PO(OH)^2\text{-}C^6H^4\text{-}COOK$ ungelöst lässt, behandelt. Die aus dem K-salz durch heisse, conc. Salzsäure abgeschiedene Säure bildet glänzende, durchsichtige, gestreifte Tafeln oder verfilzte Nadeln, welche über 300° schmelzen und bei höherer Temperatur in Benzoësäure und Metaphosphorsäure unter partieller Verkohlung zerfallen. H^2O + Br greifen die Verbindung bei 130° nicht an. Beschrieben werden: neutrales Ag-, zweifachsaures und übersaures K-, ein Na- und ein Ba-salz; die beiden letzteren wur-

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 215.

den nicht analysirt. Durch Destillation von 1 Th. Benzophosphinsäure mit 3 Th. PCl^5 erhält man *Benzophosphinsäurechlorid*, $C^6H^4\left\langle{COCl \atop POCl^2}\right.$; farblose, bei 83° schmelzende, unzersetzt bei 315° siedende Krystallmasse, welche durch heisses H^2O in HCl und die ursprüngliche Säure zerfällt. *Amid*, weisses Pulver. Erhitzt man das Chlorid mit einem weiteren Molecül PCl^5 auf 200°, so liefert es *p-Monochlorbenzoylchlorid*, $POCl^3$ und PCl^3. — Der neutrale *Methyl*äther der Benzophosphinsäure (aus dem Ag-salz durch CH^3J erhalten) ist eine dicke, unter partieller Zersetzung siedende Flüssigkeit. A. Michaelis und Cl. Panek [1]).

Ueber *Benzarsinsäuren* und deren Derivate liegt eine ausführliche Abhandlung von W. La Coste [2]) vor. *p-Benzarsinsäure* und *Arsinobenzoësäure* [3]). *p-Benzarsinsaures Calcium*, $C^6H^4\left\langle{COO \atop AsO(OH)O}\right\rangle Ca + H^2O$, bildet perlmutterglänzende Blättchen. Neutrales Ag-salz: weisser, amorpher Niederschlag; übersaures K-salz, $C^6H^4\left\langle{COOK \atop AsO(OH)^2}\right. + C^6H^4\left\langle{COOH \atop AsO(OH)^2}\right.$, monokline Tafeln. Der *Methyläther*, $C^6H^4\left\langle{COOCH^3 \atop AsO(OH)^2}\right.$, entsteht aus dem durch Einwirkung von CH^3J auf das neutrale Silbersalz zu erhaltenden neutralen Aether durch Einwirkung von H^2O; farblose, krystalline Krusten. *Benzarsenjodür*, $C^6H^4\left\langle{COOH \atop AsJ^2}\right.$, durch Behandlung von Benzarsinsäure mit HJ + P gewonnen, bildet gelbe Nadeln (Schmp. 153°); leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Fügt man Benzarsenjodür zu einer Lösung von Na^2CO^3, so wird es unter CO^2-Entwicklung aufgenommen, indem es in *benzarsenige Säure*, $C^6H^4\left\langle{COOH \atop As(OH)^2}\right.$, übergeht. Diese Substanz krystallisirt in Nadeln; beim Erhitzen auf 145—160° liefert sie unter Wasserverlust *Benzarsenoxyd*, $C^6H^4\left\langle{COOH \atop AsO}\right.$. Die benzarsenige Säure ist das erste Derivat der unbekannten $As(OH)^3$; mit Basen bildet sie leicht Salze, in welchen, wie es scheint, nur der H der COOH-Gruppe durch Metall ersetzt wird. Das Ca-salz, $\left[C^6H^4\left\langle{COO \atop As(OH)^2}\right.\right]_2Ca$, bil-

1) Berl. Ber. 14, 405.
2) Ann. Ch. 208, 1.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 356.

det perlmutterglänzende Blättchen. Ag-salz: $C^6H^4\langle^{COOAg}_{AsO}$ (bei 70 bis 80° getrocknet). *Benzarsenchlorür*, $C^6H^4\langle^{COOH}_{AsCl^2}$, entsteht beim Erhitzen des Jodürs mit AgCl auf 100° oder beim Eintragen von benzarseniger Säure in PCl^3: $C^6H^4\langle^{COOH}_{As(OH^2)} + 2PCl^3 = C^6H^4\langle^{COCl}_{AsCl^2} + POCl^3 + PO^3H^3$. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen PCl^3, versetzt man den in Benzol gelösten Rückstand vorsichtig tropfenweise mit H^2O, trocknet die Benzollösung mit $CaCl^2$ und destillirt das Benzol zum Theil ab. Beim Erkalten der rückständigen Benzollösung krystallisirt das Chlorür $C^6H^4\langle^{COOH}_{AsCl^2}$ in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 157—158°. — *p-Ditolylarsenchlorür*, $AsCl(C^6H^4CH^3)^2$, erhält man durch Kochen von Quecksilberditolyl mit überschüssigem Tolylarsenchlorür neben kleinen Mengen Tritolylarsin. Die Verbindung ist ein farbloses, zwischen 340—345° siedendes Oel, welches sich beim wiederholten Destilliren in Monotolylarsenchlorür und Tritolylarsin spaltet. Durch Kochen mit Na^2CO^3 kann man die Verbindung völlig reinigen, da durch dieses Reagens nur das Mono- nicht aber das Ditolylarsenchlorür angegriffen wird. Alkoholisches Kali führt letzteren Körper in das *p-Ditolylarsenoxyd*, $OAs^2(C^6H^4\text{-}CH^3)^4$, über, welches in feinen farblosen Nadeln (Schmp. 98°) krystallisirt und bei stärkerem Erhitzen Tritolylarsin gibt. Ditolylarsinchlorür absorbirt Chlor, indem es in das *Trichlorid*, $(C^6H^4CH^3)^2AsCl^3$, sich verwandelt. Zusatz von H^2O bewirkt leicht Zersetzung dieses Trichlorids in *Ditolylarsinsäure*, $(C^6H^4CH^3)^2AsO(OH)$, (kleine, körnige Krystalle, alkohollöslich; Schmp. 167°), deren Ag-salz einen weissen Niederschlag bildet, und welche bei der Oxydation mit conc. $KMnO^4$-Lösung *p-Dibenzarsinsäure*, $(C^6H^4COOH)^2AsO(OH)$, liefert. Diese Säure wird in Form eines Niederschlags von kleinen, unschmelzbaren, in H^2O und Alkohol sehr schwer löslichen Blättchen erhalten; ihre Salze krystallisiren schlecht. Der *Methyl*äther bildet gelbliche Krusten. Erhitzt man Dibenzarsinsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure und P, so erhält man *Dibenzarsenjodür*, $(C^6H^4COOH)^2AsJ$; undeutlich krystallines Pulver, oberhalb 280° schmelzend, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Mit Sodalösung zersetzt es sich und gibt die in H^2O schwer, in Alkohol leicht lösliche, krystallinische *dibenzarsenige Säuren*, deren Ca-salz, $Ca(C^6H^4COO)As(OH) + 2H^2O$ ein weisses Pulver darstellt. — Das durch Erhitzen von

Monotolylarsenoxyd auf 360° erhaltene *p-Tritolylarsin* [1]) schmilzt bei 145° (nicht bei ca 130°, wie früher angegeben) und liefert mit Cl das in H^2O fast ohne Zersetzung lösliche *Dichlorid*, $(C^6H^4CH^3)^3AsCl^2$, (weisse, krystalline Masse). Alkoholische Kalilauge führt das Dichlorid in das amorphe Tritolylarsinoxyd oder dessen Hydrat über. Das *Hydrat der Tribenzarsinsäure*, $(C^6H^4COOH)^3As(OH)^2$, erhält man am besten durch Oxydation des Tritolylarsins mittelst $KMnO^4$ in alkalischer Lösung; amorphes Pulver oder krystalline Krusten, in Wasser und Alkohol löslich. K-salz, $AsO(C^6H^4COOK)^3$. Ca-salz, $[AsO(C^6H^4COO)^3]^2Ca^3 + xH^2O$. Durch JH + P wird die Tribenzarsinsäure nur schwierig zu *Tribenzarseniger Säure*, $As(C^6H^4COOH)^3$ reducirt, welche aus Aether in feinen, farblosen Nadeln krystallisirt. Normales Na-salz + $2H^2O$, Nadeln. Normales Ag-salz, gelbliche Gallerte. — Verf. versucht auch die *Kakodylsäure* und die *Aethylarsinsäure* durch $KMnO^4$ zu oxydiren, indessen ohne den gewünschten Erfolg. Die Kakodylsäure wurde gar nicht angegriffen, während die Aethylarsinsäure theils zu Arsen- und Essigsäure oxydirt, theils vollständig verbrannt wurde. Zur Gewinnung von *Aethylarsinsäure* wurde zunächst *Aethylarsenchlorür* nach der von A. Michaelis [2]) für die Darstellung des Aethylphosphorchlorürs angegebenen Methode aus Quecksilberdiäthyl und Arsenchlorür bereitet. Die Verbindung stellt eine farblose, bei 156° siedende Flüssigkeit dar, sie reizt die Schleimhäute der Nase und Augen sehr heftig und bewirkt auf der Haut Brandblasen; ihre Dämpfe bewirken Athemnoth, Ohnmacht und lang andauernde Lähmung und Gefühllosigkeit der Gliedmassen. Beim Erhitzen mit verdünnter HNO^3 entsteht aus dem Chlorür *Aethylarsinsäure;* man neutralisirt die Lösung mit K^2CO^3 und zieht das äthylarsinsaure Kalium mit Alkohol aus. Beim Verdunsten des Alkohol hinterbleibt das Salz als eine strahlig krystalline, an feuchter Luft zerfliessliche Masse. Die freie Säure scheidet sich aus einer alkoholischen Lösung in kleinen bei ca 95° schmelzenden Krystallen ab. Ag-salz; gelbliche perlmutterglänzende Schuppen.

Paul J. Meyer [3]) stellte nach Maly's [4]) Methode aus Phenylsulfoharnstoff und monochloressigsaurem Ammon *(Ortho-)Phenylsulfhydantoïnsäure* [5]), $C{\small\begin{matrix}-NH(C^6H^5)\\-S-CH^2-COOH\\=NH\end{matrix}}$, dar; leichte voluminöse aus

1) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 236.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 218.
3) Berl. Ber. 14, 1659.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 271.
5) *(Ortho-)* . . . . . zum Unterschied von Jäger's Phenylsulfhydan-

mikroskopischen Nadeln bestehende Masse, welche sich ohne zu schmelzen beim Erhitzen zersetzt, in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln nur spurweise, in Säuren und Alkalien leicht sich löst. Beim Kochen mit Eisessig geht die neue Säure in *(Ortho-) Phenylsulfhydantoïn*, $C{\overset{N(C^6H^5)}{\underset{NH}{=}}}S-CH^2-CO$, (identisch mit dem aus Chloracetanilid und Sulfoharnstoff gewonnenen, Schmp. 178°) über; beim Kochen mit verdünnter Salzsäure dagegen entsteht *Phenylsenfölglycolid* [1]) (Schmp. 148°), für welches Verf. deshalb die Formel $C{\overset{N(C^6H^5)}{\underset{O}{=}}}S-CH^2-CO$ vorzieht. Bezüglich der näheren Erörterung dieser Annahme sei auf die Abhandlung verwiesen.

Oscar Jacobsen [2]) berichtet über *Derivate* der *m-Toluylsäure*. Verf. beschreibt die Darstellung chemisch reiner m-Toluylsäure (Schmp. 110,5°) aus Theerxylol durch Vermittlung des α-m-Xylolsulfamids. Das Amid wurde oxydirt und die entstandene Sulfamintoluylsäure durch Erhitzen mit conc. HCl auf 230° gespalten. Die m-Toluylsäure wurde durch Destillation mit H^2O-dämpfen und Umkrystallisiren des Kalksalzes gereinigt. Sie krystallisirt wasserfrei in kurzen, derben Krystallen oder feinen Nadeln, ihr Ca-Salz enthält 3 Mol. H^2O (nicht 3½ Mol. wie v. Richter [3]) angibt), das Ba-salz 2 Mol. H^2O. — Brom im Ueberschuss führt die m-Tolnylsäure in *zwei Monobrom-m-toluylsäuren* über, welche sich durch Krystallisation ihrer Ba-salze leicht trennen lassen. Die *γ-Säure*, $C^6H^3(COOH)(CH^3)(Br)$ [1, 3, 4], krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen (Schmp. 209°). Ihr Ba-salz krystallisirt mit 4 H^2O in Blättchen oder flachen Prismen; schwer löslich in H^2O. Mit KOH geschmolzen, liefert die Säure o-Homo-p-oxybenzoësäure (Schmp. 174°). Die *β-Säure*, $C^6H^3(CH^3)(COOH)(Br)$ [1, 3, 4] [4]) bildet feine Nadeln; ihr Ba-salz ist leicht löslich und krystallisirt nur schwierig in Warzen, etwas besser das Ca-salz in feinen langen Nadeln. In der Kalischmelze geht die Säure in p-Homosalicylsäure (Schmp. 147 bis 150°) über. Die γ-Säure ist mit der von Ahrens [5]) beschriebenen,

tolnsäure (Jahresber. f. r. Ch. 1877, 256), welche nach Liebermann die Phenylgruppe im Imidrest enthält.

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 277; 1880, 237.

2) Berl. Ber. 14, 2347.

3) Berl. Ber. 5, 425.

4) Nicht ganz rein erhalten; Schmp. 140—145°.

5) Z. f. Chemie 1867, 525; 1869, 106.

die β-Säure mit der von v. Richter aus festem Bromnitrotoluol und Cyankalium erhaltenen Säure identisch. Monobrom-m-xylol (1, 3, 4) liefert bei der Oxydation *nur* die γ-Brom-m-toluylsäure. — Die beiden *Nitro-m-toluylsäuren* lassen sich ebenfalls mit Hülfe ihrer Ba-salze leicht trennen. Die *α-Säure*, $C^6H^3(\overset{1}{CH^3})(\overset{3}{COOH})(\overset{2}{NO^2})$, bildet anscheinend monokline Prismen (Schmp. 219°). Ba-salz + $2H^2O$: lange flache Prismen; ziemlich schwer löslich. Ca-salz + $4H^2O$: harte, rechtwinklige Tafeln oder Prismen. Die *β-Säure*, $C^6H^3(\overset{1}{CH^3})(\overset{3}{COOH})(\overset{4}{NO^2})$, schmilzt bei 182°; ihr Ba-salz ist selbst in heissem H^2O schwer, in kaltem fast ganz unlöslich. Die entsprechenden *Amidosäuren* erhält man durch Reduction mit Sn + HCl. *α-Säure:* Schmp. 172°, farblose Blätter; sie gibt mit KNO^2 behandelt o-Homosalicylsäure (Schmp. 163—164°). *β-Säure:* Schmp. 132°, flache Prismen; in schwefelsaurer Lösung mit KNO^2 zum Sieden erhitzt, geht sie in p-Homosalicylsäure (Schmp. 151°) über. — Der von Kreusler durch Oxydation von Nitroxylol (1, 3, 4) mit Chromsäuremischung erhaltenen *Nitro-m-toluylsäure* kommt die Formel $C^6H^3(\overset{1}{COOH})(\overset{3}{CH^3})(\overset{4}{NO^2})$ zu. — Beim Sulfuriren entstehen zwei *Sulfo-m-toluylsäuren*, welche indessen nicht isolirt wurden. Das Gemenge der Natronsalze beider Säuren wurde mit KOH geschmolzen; es resultirten hierbei die mit H^2O-dämpfen flüchtige p-Homosalicylsäure, welche aus der Sulfosäure $C^6H^3(\overset{1}{CH^3})(\overset{3}{COOH})(\overset{4}{SO^3H})$ entstand, und neben einer kleinen Menge α-Oxyisophtalsäure [1]) (Schmp. des Dimethyläthers 96°) eine mit H^2O-dämpfen nicht flüchtige Oxysäure, welche beim Erhitzen mit Salzsäure *keine* Spaltung erlitt. Dieselbe kann demnach nur die *symmetrische Oxytoluylsäure* sein, welche der zweiten Sulfosäure $C^6H^3(\overset{1}{CH^3})(\overset{3}{COOH})(\overset{5}{SO^3H})$ entspricht.

J. Remsen hat im Verein mit R. D. Coale [2]) die Untersuchungen über *Oxydation der Sulfamintoluylsäuren* fortgesetzt. Die Oxydation der *Sulfamin-m-toluylsäure* verläuft ganz analog derjenigen der p-Säure [3]). $KMnO^4$ in saurer Lösung führt die m-Säure in *Sulfoisophtalsäure*, in alkalischer Lösung iu *Anhydrosulfaminisophtalsäure* über. Letztere Verbindung ist bereits [3]) besprochen worden. Die dreibasische Sulfoisophtalsäure bildet eine halbkrystalline, hygroskopische, bei 243—244° schmelzende Masse.

---

1) Offenbar durch Oxydation der p-Homosalicylsäure entstanden.

2) Amer. Ch. J. 3, 204.

3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 372—376; 1880, 360.

Das neutrale und saure K-salz, sowie die entsprechenden Ba-salze werden ausführlich beschrieben.

Zur Darstellung der *Phenylessigsäure* theilt W. Mann [1]) eine Vorschrift mit. Man wendet ganz reines Cyankalium zur Benzylcyanidbereitung an und verseift mit Kali.

p-Nitrophenylessigsäure erhält man in guter Ausbeute durch Nitriren von Benzylcyanid mit 9 Th. rauchender HNO^3 und Verseifen des (in vorwiegender Menge) entstandenen *p-Nitrobenzylcyanids* (Schmp. 116°) durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 100°. Durch Reduction wird aus der Nitrosäure die bei 199—200° schmelzende *p-Amidophenylessigsäure* erhalten. S. Gabriel [2]).

Im Anschluss an frühere Mittheilungen [3]) berichten S. Gabriel und Rudolf Meyer [4]) über Derivate der *Dinitrophenylessigsäure*. Man erhält diese Säure durch Nitriren von Phenylessigsäure mit der sechsfachen Menge rother, rauchender HNO^3 und der sechsfachen Menge conc. H^2SO^4. Nach dem Abscheiden durch H^2O reinigt man die Verbindung durch Umkrystallisiren aus heissem H^2O. Schmp. 160°. Beim Erhitzen über ihre Schmelztemperatur zerfällt die Säure in CO^2 und (1, 2, 4)-Dinitrotoluol; ihre Constitutionsformel ist also: $C^6H^3(\overset{1}{C}H^2COOH)(\overset{2}{N}O^2)(\overset{4}{N}O^2)$. Der *Aethyl*äther (Nadeln vom Schmp. 35°) der Dinitrophenylessigsäure, sowie die analog constituirte Dinitrohydrozimmtsäure zeigen dieses Verhalten nicht. Durch Reduction mittelst Schwefelammonium wird die Dinitrophenylessigsäure in *p-Amido-o-nitrophenylessigsäure* (ziegelrothe, in heissem H^2O und Alkohol leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 184—186°) übergeführt. *Methyl*äther, Schmp. 94°; *Aethyl*äther: feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 100°. Letzterer liefert bei der Behandlung mit conc. Salzsäure und Aethylnitrit in alkoholischer Lösung *o-nitrophenylnitrosoessigsaures Aethyl*, $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH(NO)COOC^2H^5\ (^1)\\ NO^2\ (^2)\end{matrix}\right.$; lange, gelbe Nadeln (Schmp. 163°), welche in H^2O schwer löslich sind und mit fixen Alkalien gelbe Lösungen bilden. Conc. HCl spaltet die Verbindung beim Erhitzen in NH^3, CO^2, C^2H^5Cl und o-Nitrobenzoësäure (Schmp. 145—147°). Aus der Amidonitrophenylessigsäure entsteht bei der Behandlung mit überschüssiger Salzsäure und Amylnitrit unter bestimmten (ausführlich beschriebenen) Bedingungen unter Abspaltung von CO^2

1) Berl. Ber. **14**, 1645.
2) Berl. Ber. **14**, 2341.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1879, 376; 1880, 361.
4) Berl. Ber. **14**, 823; 2332.

und H^2O *Nitrosomethyl-o-nitro-p-diazobenzolchlorid*, $C^6H^3(\overset{1}{CH^2NO})(\overset{2}{NO^2})(\overset{4}{N^2Cl})$; lange, blassrothe Nadeln, welche über 80° erhitzt explodiren. Mit heisser, conc. Bromwasserstoffsäure behandelt, geht die Diazoverbindung in *Nitrosomethyl-o-nitro-p-brombenzol* (feine Nadeln, Schmp. 151—153°) über; bei der Umsetzung derselben mit Alkohol entsteht dagegen *Nitrosomethyl-o-nitrobenzol*, $C^6H^6(\overset{1}{CH^2NO})(\overset{2}{NO^2})$. Diese Verbindung krystallisirt in feinen verästelten Nadeln; sie ist in fixen Alkalien, Benzol, Alkohol und Aether leicht, in CS^2 und Ligroïn schwer löslich, schmilzt bei 96—97° und wird beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 150—160° unter Aufnahme von H^2O in NH^3 und *o-Nitrobenzoësäure* (Schmp. 145—147°; Reduction zu Anthranilsäure, Schmp. 144°) gespalten. $K^2Cr^2O^7 + H^2SO^4$ oxydiren das Nitrosomethyl-o-nitrobenzol, indem die NO-Gruppe eliminirt wird, zu *o-Nitrobenzaldehyd*, $C^6H^4(\overset{1}{CHO})(\overset{2}{NO^2})$ (lange, glänzende Nadeln vom Schmp. 43,5—44,5°; flüchtig mit H^2O-dämpfen), welcher durch Vermittlung der Perkin'schen Reaction *o-Nitrozimmtsäure* [1]) (Schmp. 240,5—241,5°) liefert. — Bei Reduction der Dinitrophenylessigsäure mittelst Sn + HCl bildet sich *p-Amidooxindol*, $C^6H^3(\overset{(4)}{NH^2})\langle{}^{CH^2_CO(1)}_{NH\quad(2)}$; nach dem Ausfällen des Zinns durch H^2S muss man schnell operiren, weil die Lösung des Chlorhydrats der Base leicht verharzt. Die freie Base, aus dem Chlorhydrat durch NH^3 gefällt, bildet glasglänzende, lange Spiesse, welche gegen 200° unter vorheriger Schwärzung schmelzen. Mit Amylnitrit in salzsaurer, ätherisch-alkoholischer Lösung behandelt, liefert das p-Amidooxindol *p-Diazonitrosooxindolchlorid*, $C^6H^3\begin{matrix} -CH(NO)_CO \\ -NH____ \\ -N{=}NCl \end{matrix}$, in kleinen, gelben bis gelbbraunen Nadeln. Am besten erhält man diese Verbindung (wie in der zweiten Abhandlung angegeben wird) durch Eintragen von 10 gr Amylnitrit in eine Lösung von 4,5 gr Amidooxindolchlorhydrat in 15 gr H^2O, 100 gr C^2H^5OH und 20 gr HCl (spez. Gew. 1,13). Der Körper wird durch siedenden Alkohol nur langsam zersetzt, es entsteht das *Nitrosooxindol* [2]) Baeyer's. — [S. Gabriel [3]) bemerkt hierzu, dass das *p-Amidohydrocarbostyril*, $NH^2_C^6H^3\begin{matrix} -NH______ \\ -CH^2_CH^2_CO \end{matrix}$, unter ähnlichen Bedingungen *keine*

1) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 390; 386.
2) Ann. Ch. **140**, 1.
3) Berl. Ber. **14**, 2332; dritte Anmerkung.

Nitrosodiazo- sondern nur die einfache *Diazo*verbindung,

$ClN=N_C^6H^3<^{NH}_{CH^2_CH^2_CO}>$, zu liefern vermag.] — Im Anschluss hieran berichten Verff. über *Derivate des Nitrosomethyl-o-nitrobenzols.* Was die Ausbeute an dieser Verbindung betrifft, so beträgt sie im günstigsten Falle 20 % der theoretischen (auf die ursprünglich angewandte Phenylessigsäure bezogen). Die bei der Oxydation des Nitrosomethyl-o-nitrobenzols zu o-Nitrobenzaldehyd auftretenden Nebenproducte sind H^2O und N^2O: $2NO^2C^6H^4CH^2NO + O^2 = 2NO^2C^6H^4CHO + H^2O + N^2O$. — Digerirt man Nitrosomethylnitrobenzol mit KOH und CH^3J in CH^3OH-Lösung bei 100° so erhält man *methylirtes Nitrosomethyl-o-nitrobenzol,* $NO^2_C^6H^4_CH(CH^3)(NO)$; farblose, seidenglänzende, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (ausser H^2O) leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 58°; flüchtig mit H^2O-dämpfen. — Acetanhydrid bei Gegenwart von etwas Na-acetat entzieht dem Nitrosomethylnitrobenzol 1 Mol. H^2O, indem *o-Nitrobenzonitril* [1]), $NO^2_C^6H^4_CN$ (Schmp. 109—110°) entsteht, während Schwefelammonium Reduction zu *Nitrosomethyl-o-amidobenzol,* $NH^2_C^6H^4_CH^2(NO)$ bewirkt. Diese Base krystallisirt in farblosen, flachen, sublimirbaren Nadeln (Schmp. 132—133°); sie verbindet sich mit Säuren und fixen Alkalien, welche sich auf dieselbe Weise wie die Nitroverbindung in $NH^2_C^6H^4_CH(CH^3)(NO)$ umwandeln lässt. Das Chlorhydrat des *methylirten Nitrosomethyl-o-amidobenzols* bildet dicke, schief abgestumpfte Prismen; die *Acetyl*verbindung, schiesst aus H^2O in flachen, rechteckigen Säulen vom Schmp. 109° an. — Lässt man Acetanhydrid auf Nitrosomethyl-o-amidobenzol selbst einwirken so entsteht ein bei 127,5—128,5° schmelzendes *Diacetylproduct*, wahrscheinlich $(C^2H^3O)HN_C^6H^4_CH(C^2H^3O)(NO)$; die Verbindung ist nämlich in Alkalien nicht mehr löslich. Die Frage, ob der im vorhergehenden einfach als »Nitrosomethyl« bezeichnete Complex $CH^2(NO)$ in der That als $[CH^2_NO]'$ oder aber vielleicht als $[CH=N(OH)]'$ zu formuliren sei, soll noch entschieden werden.

Analog den Amidosäuren haben Ferd. Tiemann und R. Piest[2]) auch *substituirte Amidosäuren* aus Cyanhydrinen von Aldehyden und Ketonen durch Einwirkung substituirter Ammoniake und Verseifen der entstandenen Nitrile darzustellen begonnen. Durch Digestion von Benzaldehydcyanhydrin mit alkoholischem Methylamin gewinnt man zunächst ein öliges Nitril, aus welchem in bekannter

1) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 367. 2) Berl. Ber. **14**, 1982.

Weise *Phenylsarkosinamid*, $C^6H^5{-}CH(NHCH^3){-}CONH^2$, (feine Nadeln, Schmp. 155°) und *Phenylsarkosin*, $C^6H^5{-}CH(NHCH^3)COOH$, dargestellt werden. Die freie Säure bildet feine, weisse Blättchen, welche bei 274° sublimiren und in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, in Alkohol und Aether aber fast unlöslich sind. — Die auf demselben Wege zu erhaltende *phenylirte Dimethylamidoessigsäure* konnte bis jetzt nicht rein erhalten werden. — Anilin liefert mit den Cyanhydrinen schön krystallisirende Verbindungen, deren Cyangruppen aber allem Anschein nach schwierig zu verseifen sind. — Ferd. Tiemann [1]) begleitet diese, sowie die in Gemeinschaft mit K. Köhler und L. Friedländer veröffentlichten Abhandlungen mit einigen, die Hauptresultate nochmals kurz zusammenfassenden Bemerkungen.

J. Plöchl [2]) berichtet über die Einwirkung von *Blausäure* auf *Hydrobenzamid* [3]). Leitet man in eine abgekühlte, ätherische Lösung von Hydrobenzamid und der erforderlichen Menge Blausäure HCl ein, so fällt das Chlorhydrat des »einseitigen« *Imidonitrils* $C^6H^5{-}CH\langle^{N=CH-C^6H^5}_{NH-CH(CN)-C^6H^5}$ krystallinisch aus. Dieses Nitril liefert bei der Behandlung mit Salzsäure seideglänzende, spitze Nadeln, welche das Chlorhydrat eines *Amidosäureanhydrids* (wahrscheinlich $C^6H^5{-}CH\langle^{NH^2}_{N-CH-C^6H^5}$ mit CO-Brücke) darstellen. Dieses Salz ist in heissem H^2O und Alkohol löslich; bei 100° verliert es HCl. NH^3 scheidet aus der wässrigen Lösung die Amidosäure selbst ab, welche aber leicht beim Stehen über H^2SO^4 und besonders durch Trocknen bei 100° in das Anhydrid übergeht. Letzteres schmilzt bei 164° und sublimirt unzersetzt. — Als drittes Product der Einwirkung von HCy auf Hydrobenzamid entsteht der von Laurent und Gerhardt [4]) als *Benzoylazotid (Hydrocyanbenzid* nach Beilstein und Reinecke [5])) beschriebene Körper. Man erhält diese Verbindung leicht, wenn reines Diimidodinitril mit reinem oder angesäuertem H^2O digerirt wird, oder wenn man bei der Darstellung des Diimidodinitrils überschüssige HCy-Säure anwendet. Ebenso erhält man die Verbindung durch directe Vereinigung des Amidonitrils $C^6H^5CH(CN)NH^2$ mit Benzaldehyd. Beim Kochen mit Salzsäure

1) Berl. Ber. 14, 1985.
2) Berl. Ber. 14, 1139.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 359.
4) Ann. Ch. 28, 265.
5) Ann. Ch. 186, 173.

spaltet sich das Benzoylazotid in Benzaldehyd und *Phenylamidoessigsäure.* HCy scheint sich nicht mehr mit dem Körper zu verbinden. Nach Ansicht des Verf.'s kommt dem Benzoylazotid die Formel $\begin{matrix} C^6H^5\text{-}CH \\ C^6H^5\text{-}CH(CN) \end{matrix}\!\!>\!N$ zu.

Isoxylylsäure, $C^6H^3(\overset{1}{CH^3})(\overset{4}{CH^3})(\overset{3}{COOH})$, erhielt Oscar Jacobsen [1]) nach der Wurtz'schen Synthese durch Erhitzen von reinem Monobrom-p-xylol mit Na-Amalgam und Chlorkohlensäureester auf 110° und Verseifen des entstandenen Aethers. Durch Destillation mit H^2O-dämpfen und Krystallisation des Ca-salzes wurde die neue Säure rein erhalten. In heissem H^2O nur wenig, in Alkohol leicht lösliche, krystallwasserfreie Nadeln vom Schmp. 132° und Sdp. 268°; leicht sublimirbar. Ca-salz + $2H^2O$: langstrahlig krystalline, harte Krusten, in kaltem und heissem H^2O ziemlich gleich löslich. Ba-salz + $4H^2O$: leicht lösliche, sehr kleine Nadeln. K-salz: sehr leicht lösliche Prismen oder Nadeln. Ag-salz: in heissem H^2O ziemlich lösliche Nadeln. Cu-salz: hellblaugrüner, anfangs amorpher, allmählich krystallisirender, sehr schwer löslicher Niederschlag. Pb-salz: weisse, in heissem H^2O lösliche Fällung. Fe^2O^3-salz, unlöslicher brauner Niederschlag. Das *Amid,* aus dem in der Kälte krystallisirenden *Chlorid* dargestellt, bildet lange, bei 186° schmelzende Nadeln. — Als Nebenproduct bei der Darstellung der Isoxylylsäure entsteht *Quecksilberdi-p-xylyl,* $(C^8H^9)^2Hg$; aus Toluol in harten, durchsichtigen Prismen krystallisirend, Schmp. 123°. Bei der Destillation entsteht daraus *Di-p-xylyl* (verästelte Nadeln vom Schmp. 125°). — $KMnO^4$ oxydirt die Isoxylylsäure zu *β-Xylidinsäure (o-p-Homoisophtalsäure)* $C^6H^3(\overset{4}{CH^3})(\overset{1,3}{COOH})^2$, welche aus Alkohol in warzenförmigen Gruppen kleiner, glasglänzender Nadeln vom Schmp. zwischen 310 und 320° krystallisirt; sublimirbar, mit H^2O-dämpfen nicht flüchtig. Das *Zn-salz* löst sich in der Kälte leicht, in der Hitze sehr schwer in H^2O. Ba-, NH^4-, Cu- und Ag-salz werden beschrieben. — Zur Ermittlung der Constitution wurde die β-Xylidinsäure in eine Monosulfosäure und letztere durch Schmelzen mit KOH in eine Oxysäure übergeführt, welche, da bei der Ueberhitzung mit HCl keine CO^2-Abspaltung und Phenolbildung stattfindet, nur $C^6H^2(\overset{4}{CH^3})(\overset{1,3}{COOH})^2(\overset{5}{OH})$ *(γ-Oxyhomoisophtalsäure)* sein kann. Die Oxysäure ist in heissem

1) Berl. Ber. **14**, 2110.

Wasser leicht, in kaltem schwer löslich; sie krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln und schmilzt unter Zersetzung über 270°. — Die β-Xylidinsäure müsste ihrer Constitution nach mit Blomstrand's [1]) Dicarbonsäure aus α-Toluoldisulfosäure und Natriumformiat identisch sein; das bezügliche Product war aber offenbar nicht rein erhalten worden.

Ausser den bereits früher besprochenen Verbindungen [2]) beschreibt Oscar Jacobsen [3]) in einer ausführlichen Abhandlung über die vom *Mesitylen* sich ableitenden *Sulfamin-* und *Oxysäuren* noch folgende Derivate: Das *o-sulfaminmesitylensaure Calcium* $[C^6H^2(CH^3)^2(SO^2NH^2)CO^2]^2Ca + 5 H^2O$ krystallisirt in schönen, glasglänzenden Prismen. In einer Lösung des sehr leicht löslichen *Natrium*salzes erzeugt $FeCl^3$ einen hellbraunen, $PbNO^3$ und basisches Bleiacetat einen weissen, in neutralem Bleiacetat leicht löslichen Niederschlag; $HgCl^2$, $HgNO^3$ und $AgNO^3$ erzeugen weisse Fällungen. Bei andauerndem Kochen mit überschüssiger Chromsäuremischung wird die Sulfaminsäure weiter zu Essigsäure und einer *Sulfaminuvitinsäure* oxydirt. — *p-Sulfaminmesitylensäure*, $C^6H^2(\overset{1}{C}OOH)(\overset{3,5}{C}H^3)^2(\overset{4}{S}O^2NH^2)$, entsteht in sehr kleiner Menge neben der o-Säure bei der Oxydation mit Chromsäuremischung; reichlich dagegen erhält man sie durch Oxydation des Mesitylensulfamids mittelst $KMnO^4$ in alkalischer Lösung, wobei o- und p-Säure zu gleichen Theilen erhalten werden. Man scheidet nach Vollendung der Oxydation zunächst unverändertes Sulfamid durch wenig HCl ab und dann durch einen Ueberschuss von HCl das Gemenge der beiden Säuren durch Krystallisation der Calciumsalze (das Salz der p-Säure krystallisirt zuerst, das der o-Säure ganz zuletzt aus den syrupdicken Mutterlaugen) bewirkt man eine angenäherte Trennung der beiden Säuren; rein erhält man dieselben durch Umkrystallisiren aus heissem H^2O. Die *p-Säure* ist in kaltem H^2O ebenso schwer, in siedendem aber erheblich leichter löslich als die o-Säure; sie bildet lange, feine Nadeln (Schmp. 276°, corr.). Die längere Zeit im Schmelzen erhaltene p-Säure erleidet dabei Zersetzung; beim Erhitzen mit HCl wird, wie aus der o-Säure, Mesitylensäure (Schmp. 169—170°) erhalten. Ba-salz + $2H^2O$: seideglänzende Nadeln. Ca-salz + $2 H^2O$: derbe, glasglänzende Prismen. Cu-salz + H^2O: kleine, monokline, ultramarinblaue, selbst in heissem H^2O schwer lösliche Prismen. Na-salz: lange Spiesse. Ag-salz: krystalli-

1) Berl. Ber. **5**, 1088.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 377; 1880, 375.
3) Ann. Ch. **206**, 167.

sirt aus viel heissem H^2O in langen Nadeln. Durch Schmelzen mit KOH wird die p-Säure glatt in *p-Oxymesitylensäure* [1]) übergeführt. — Die oben erwähnte *(o-p-)Sulfaminuvitinsäure*, $C^6H^2(\overset{1,3}{COOH})^2(\overset{5}{CH^3})(\overset{4}{SO^2NH^2})$, entsteht sowohl aus o-, als auch aus p-Sulfaminmesitylensäure durch Oxydation mittelst $KMnO^4$ neben Sulfamintrimesinsäure und unveränderter Sulfaminmesitylensäure. Diese Körper sind nun auf folgende Weise zu trennen: Aus der vom MnO^2 abfiltrirten, etwas eingedampften Lösung scheidet man durch schwaches Ansäuren mit HCl und Abkühlen die Hauptmenge der *Sulfaminmesitylensäure* ab, den Rest dieser Säure kann man mit Aether ausschütteln. Die schwachsaure Lösung wird nun weiter so weit eingedampft, bis sie beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt. Man verreibt den Brei mit dem gleichen Volum conc. HCl und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Die ätherischen Auszüge hinterlassen beim Verdunsten fast reine *Sulfaminuvitinsäure* (resp. deren Anhydrid). Die stark salzsaure, wässrige Lösung liefert beim fernern Eindampfen zunächst eine Krystallisation von Tafeln oder Blättern des sauren *sulfouvitinsauren Kaliums* und zuletzt saures *sulfamintrimesinsaures Kalium* in langfasrigen Krystallen, welche durch wiederholte Behandlung mit Salzsäure und Aether von dem letzten Rest von Sulfaminuvitinsäure befreit werden. — Die *freie Sulfaminuvitinsäure* geht beim Abscheiden aus ihren Salzen sofort in ihr *Anhydrid*, $C^9H^7O^5NS$, über. Dieses krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Prismen vom Schmp. 270—272° (corr.). Ba-salz: schwer lösliche, krystalline Masse. Neutrales K-salz: leicht lösliche, lange Nadeln. Saures K-salz: schwer lösliche, rechteckige, lange Blätter. Das Verhalten der neutralen Salzlösungen gegen Salze der Schwermetalle wird ausführlich angegeben. Das *saure sulfouvitinsaure Kalium*, $[C^6H^2(\overset{1,3}{CO^2})^2(\overset{5}{CH^3})(\overset{4}{SO^3})]H^2K + 2H^2O$, ist in kaltem H^2O ziemlich schwer, in heissem leicht löslich und bildet Blätter oder rhombische Tafeln. Die freie *Sulfouvitinsäure* (aus dem Pb-salz durch H^2S abgeschiedenen) ist eine leicht lösliche, strahlig-krystalline Masse; aus schwefelsaurer Lösung krystallisirt sie in spiessigen Gebilden. Das normale Ba- und das normale K-salz sind wasserfrei, ersteres schwer, letzteres leicht löslich. Die Sulfosäure verdankt ihre Entstehung der (als secundäre Reaction statt habenden) Einwirkung der conc. HCl auf die Sulfaminuvitinsäure. — Sowohl die Sulf-

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 377; 1880, 375.

aminuvitinsäure als auch die ihr entsprechende Sulfouvitinsäure gehen in der Kalischmelze in *o-p-Oxyuvitinsäure*, $C^6H^2(\overset{1,3}{COOH})^2(\overset{4}{OH})(\overset{5}{CH^3})$, über. Diese Säure ist bereits kurz besprochen worden [1]. Beschrieben werden noch: Normales Ca-salz + $2\,H^2O$, saures Ca-salz + $2H^2O$ und basisches Ca-salz; letzteres ist amorph und fast unlöslich. Lösungen der Schwermetall-Salze erzeugen in der Lösung des neutralen Na-salzes meist amorphe oder krystalline, mehr oder weniger lösliche Niederschläge. *Dimethyläther* (Schmp. 128°). *Diäthyläther* (allmählich erstarrende Oeltropfen); der *saure Aethyläther (Oxyäthyluvitinsäure)* bildet auch in heissem H^2O schwer lösliche Nadeln mit 1 Mol. H^2O, welche schon unter 100° verwittern. — Beim Erhitzen mit HCl auf 200—210° spaltet die o-p-Oxyuvitinsäure *o-Kresol* ab, welches in der Kalischmelze *reine* Salicylsäure liefert. Aus der *Di-o-oxyuvitinsäure* [1], $C^6H^2(\overset{1,3}{COOH})(\overset{2}{OH})(\overset{5}{CH^3})$, erhält man unter denselben Umständen *reines p-Kresol* und *kein o-Kresol* (resp. *reine* p-Oxybenzoësäure und *keine* Salicylsäure). Die frühere [2] diesbezügliche Angabe ist nicht richtig; es hat sich jetzt herausgestellt, dass die zu den betreffenden Versuche verwendete Säure nicht rein genug und die p-Oxybenzoësäure ganz übersehen worden war. — Das *saure sulfamintrimesinsaure Kalium*, $[C^6H^2(SO^2NH^2)(CO^2)^3]H^2K + 2\,H^2O$, ist in der Kälte schwer, in der Hitze leicht in H^2O löslich. Durch Erhitzen mit conc. HCl auf 210—220° geht das Salz in *trimesinsaures* Kalium über, während es durch Schmelzen mit KOH leicht und glatt zersetzt wird. Die aus der Schmelze durch HCl abzuscheidende *Oxytrimesinsäure* ist bereits von Ost [3] beschrieben worden. Die Säure gibt mit $FeCl^3$ nicht (wie Ost angibt) eine dunkelrothe, sondern eine röthlichbraune Färbung.

Lässt man die Dämpfe von SO^3 längere Zeit auf Mesitylensäure einwirken, so entsteht, wie es scheint, nur *o-Sulfomesitylensäure*, deren leichtlösliches Ca-salz mit $4H^2O$ krystallisirt. Das K-salz dieser Säure gibt, successive mit PCl^5 und NH^3 behandelt, *Mesitylensulfimid* [4]; durch Schmelzen mit KOH dagegen wird das Salz in *o-Oxymesitylensäure* (Schmp. 176°) übergeführt. Behandelt

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 376; vergl. Druckfehlerberichtigung in diesem Bericht.

2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 356. In diesem Referat ist die Di-o-Säure noch als o-p-Säure bezeichnet. O. J. hat diese Angabe später selbst berichtigt (Jahresber. f. r. Ch. 1880, 375; 376.

3) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 293.

4) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 360.

man das K-salz des Mesitylensulfimids mit PCl^5 und NH^3, so bildet sich ein bei 287° schmelzendes *Diamid.* J. Remsen und P. H. Brown [1]).

Phenyl-β-chlorpropionsäure wird erhalten, wenn man eine mit HCl gesättigte Lösung von Zimmtsäure in Eisessig lange Zeit stehen lässt. Nach dem Verdunsten des Eisessigs über KOH, lässt sich das Additionsproduct durch CS^2 von unveränderter Zimmtsäure trennen. — *Phenyldichlorpropionsäure*, aus Zimmtsäure (in CS^2) und Chlor, schmilzt unter Bräunung bei 162—164°. Mit Sodalösung zusammengebracht, liefert sie schon in der Kälte *Chlorstyrol*, $C^6H^5CH{=}CClH$. — *Phenylvinyläther*, $C^6H^5CH{=}CH_OC^2H^5$, bildet sich beim Erhitzen des erwähnten Chlorstyrols mit weingeistiger Na-alkoholatlösung auf 180°. Farblose Flüssigkeit; Sdp. 217°, spez. Gew. 0,9812 bei 0°. — *p-Nitrophenylglycidsäure* entsteht neben p-Nitrochlorstyrol und p-Nitrophenylchlormilchsäure, wenn man eine Lösung von HClO auf p-nitrozimmtsaures Natron einwirken lässt; kleine ziemlich beständige Krystalle, welche sich mit HCl leicht zu p-Nitrophenyl-β-chlormilchsäure umsetzen. E. Erlenmeyer [2]).

In alkoholischen Extracten der Keimlinge von Lupinus luteus fanden E. Schulze und G. Barbieri [3]) eine *Phenylamidopropionsäure.* Die Verbindung krystallisirt in glänzenden, durchsichtigen Blättern ohne oder in feinen, weissen Nadeln mit Krystallwasser; bei der Oxydation mit Chromsäuremischung liefert sie Benzoësäure. Die Säure schmilzt gegen 250° unter Zersetzung, wobei das Carbonat einer Base $C^8H^{11}N$ (*Phenyläthylamin*, $C^6H^5_CH^2_CH^2_NH^2$(?)) und ein gelber, sublimirbarer (noch nicht näher untersuchter) Rückstand entstehen. Die Base liefert ein in Blättern krystallisirendes Chlorhydrat und ein hellgelbes Chloroplatinat; sie scheint mit der von Bernthsen [4]) dargestellten Verbindung übereinzustimmen. Darnach wäre obige Amidosäure ein Homologes der Phenylamidoessigsäure [5]). Da sich in den ungekeimten Lupinensamen die Phenylamidopropionsäure nicht findet, so ist anzunehmen, dass dieselbe, wie das Asparagin, erst während der Keimung, also bei dem hierbei stattfindenden Zerfall des Eiweisses, sich bildet.

Ueber Additionsproducte der *Atropasäure* veröffentlicht G. Merling [6]) eine ausführliche Mittheilung. β-*Chlorhydratropasäure*,

---

1) Amer. Ch. J. **3**, 216.
2) Berl. Ber. **14**, 1867.
3) Berl. Ber. **14**, 1785.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 224.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 359.
6) Ann. Ch. **209**, 1.

$C^6H^5_CH\left\langle\begin{matrix}CH^2Cl\\COOH\end{matrix}\right.$, entsteht durch Vereinigung von Atropasäure [1]) mit stärkster Salzsäure bei 100° oder in der Kälte. In Weingeist, Aether und Benzol leicht, in kaltem H^2O nicht löslich; farblose Täfelchen (aus CS^2), bei 86—88° schmelzend und bei 170° sich zersetzend. Beim Kochen mit kohlensaurem Alkali oder mit H^2O entsteht vorwiegend *Tropasäure* neben kleinen Mengen Styrol und Atropasäure. Da nun nach Fittig's Angaben durch Anlagerung von HBr an Atropasäure bei niederer Temperatur α-Bromhydratropasäure, welche beim Kochen mit H^2O lediglich Atrolactinsäure liefert, entstehen soll, so wiederholte und vervollständigte G. M. diese Versuche und fand, dass Atropasäure beim Erhitzen mit gesättigter HBr-Säure auf 100° fast nur in β-*Bromhydratropasäure*, $C^6H^5_CH\left\langle\begin{matrix}CH^2Br\\COOH\end{matrix}\right.$, übergeht, während durch Digestion bei niederer Temperatur ein *Gemisch* aus β- und α-*Bromhydratropasäure*, $C^6H^5_CBr\left\langle\begin{matrix}CH^3\\COOH\end{matrix}\right.$, erhalten wird. Im ersten Falle bildet sich beim Kochen des Additionsproductes nahezu reine *Tropasäure*, im zweiten Falle wird ein Gemenge aus *Atrolactin-* und *Tropasäure* erhalten. Die β-*Bromhydratropasäure* krystallisirt aus heissem CS^2 in kleinen Prismen (Schmp. 93—94°), welche sich bei etwa 150° zersetzen. Beim Kochen mit Alkalicarbonat liefert die Säure Styrol, Tropasäure und kleine Mengen Atropasäure. Mit wässrigem NH^3 reagirt die Säure leicht unter Bildung von β-*Amidohydratropasäure;* glänzende Blättchen oder feine Nadeln vom Schmp. 169—170°. Die α-*Säure* entsteht in reinem Zustande durch Einwirkung von HBr-Säure auf Atrolactinsäure und bei Vereinigung von HBr-Gas mit Atropasäure bei 0°. Sie schmilzt ebenfalls bei 93—94°, zersetzt sich bei ca 100° und liefert beim Kochen mit kohlensauren Alkalien Atrolactinsäure neben wenig Atropasäure, aber *kein* Styrol. Versuche nach Fittig's Angaben reine α-Säure zu gewinnen, blieben erfolglos. Wässriges NH^3 bewirkt dieselbe Zersetzung der α-Säure, wie kochendes H^2O, d. h. es bildet sich grösstentheils Atrolactinsäure zurück, zugleich entstehen Styrol und Atropasäure; eine α-Amidosäure lässt sich auf diese Weise nicht erhalten. Da Fittig nun dennoch ein Amidoderivat vom Schmp. 169—170° (offenbar mit β-Amidohydratropasäure identisch) erhalten hat, so ist G. M. der

1) Bei Darstellung dieser Säure nach Spiegel's Methode erhielt Verf. *Triphenylbenzol* als Nebenproduct.

Ansicht, dass auch F. ein Gemenge beider bromirten Säuren unter den Händen hatte. — *α-Chlorhydratropasäure*, $C^6H^5{-}CCl\left\langle{CH^3 \atop COOH}\right.$, wird durch Auflösen von Atrolactinsäure in rauchender Salzsäure erhalten; Schmp. 73—74°; Zersetzungspunkt ca 110°. Beim Kochen mit Soda wird Atrolactinsäure regenerirt, Styrol dagegen entsteht hierbei nicht.

Paternó und Fileti[1]) hatten aus Nitrocuminsäure (Schmp. 156—157°) *zwei Amidocuminsäuren* vom Schmp. 104° und 129° erhalten, ohne die Sache näher zu erklären. E. v. Lippmann und R. Lange[2]) hielten die bei 104° schmelzende Säure für *unreine* Säure vom Schmp. 129°. M. Fileti[3]) zeigt dagegen, dass diess nicht der Fall ist, sondern dass beide Körper *Modificationen* eines und desselben chemischen Individuums sind und sich durch Umkrystallisiren in einander überführen lassen, wenn es auch nicht *immer* gelingt aus der stabileren, bei 129° schmelzenden Modification die labilere bei 104° schmelzende zu erhalten. Die Umwandlung der Tafeln (Schmp. 104°) dagegen in die Schuppen (Schmp. 109°) tritt immer und ganz von selbst ein, und besonders leicht durch Druck mit einem harten Körper. — *Acetamidocuminsäure* bildet feine, bei 248—250° schmelzende, in fast allen Lösungsmitteln schwer lösliche Nadeln. Alkohol löst von der Säure etwa 0,9 % seines Gewichts (bei 20,5°).

Für die *Aniluvitoninsäure* stellt C. Böttinger[4]) jetzt die Formel $C^{11}H^9NO^2 + H^2O$ auf. Die Abhandlung enthält ferner noch einige Correcturen früherer Angaben. Da die Aniluvitoninsäure durch $KMnO^4$ zu derselben Pyridintricarbonsäure, welche bei gleicher Behandlung auch aus der Uvitoninsäure entsteht, oxydirt wird, so schliesst Verf., dass der Aniluvitoninsäure die Constitution

$$C^6H^4\begin{matrix} \diagup N{=}C{-}COOH \\ \quad\;\; | \\ \diagdown CH^3{-}C{=}CH \end{matrix}$$

zukommen müsse; in der γ-Pyridincarbonsäure befindet sich dann Stickstoff und Carboxylgruppe in p-Beziehung zu einander.

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 301.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 374.
3) Gazz. ch. it. **11**, 12.
4) Berl. Ber. **14**, 90; 133.

MEHRBASISCHE SÄUREN.

M. Kuhara [1]) erhielt durch Behandlung von Phtalylchlorid mit NH^3 und Salzsäure eine aus Alkohol in rhomboëdrischen Gebilden vom Schmp. 192° krystallisirende Verbindung von der Zusammensetzung des *Phtalimids*, aber wesentlich verschiedenen Eigenschaften, jedoch blieben wiederholte Versuche, den Körper wiederzugewinnen erfolglos. Es ist möglich, dass der Körper das isomere Imid, $C^6H^4\langle{C(NH) \atop CO}\rangle O$, war, welches sich aber äusserst leicht in das gewöhnliche Imid umzulagern scheint, so dass es nur unter ganz speziellen Umständen erhalten werden kann. Ueber das Verhalten des Phtalylchlorids gegen NH^3 berichtet Verf. nichts wesentlich Neues.

O. Miller [2]) veröffentlichte eine ausführliche Abhandlung über die beiden *Nitrophtalsäuren* (jetzt als α- und β-Säure bezeichnet), worüber bereits das Wesentlichste mitgetheilt worden ist [3]). Zur Trennung der β- (früher *Iso-)Säure* benutzt Verf. den Umstand, dass letztere bei der Aetherification mittelst HCl und Alkohol glatt in einen neutralen Aether übergeht, während die α-Säure fast ausschliesslich einen sauren Aether liefert der als solcher durch Na^2CO^3 entfernt werden kann. Zur Verarbeitung auf β-Säure benutzt man die letzten wässrigen Mutterlaugen, aus welchen die Hauptmenge der α-Säure bereits abgeschieden wurde. β-*Nitrophtalsäureanhydrid* sublimirt in verzweigten Krystallaggregaten vom Schmp. 114°; mit H^2O regenerirt es leicht die Säure (Schmp. 161°). Der in grossen Tafeln krystallisirende *neutrale Aethyläther* der β-Säure schmilzt bei 34°, der *saure Aether*, welcher sich stets nur spurweise bildet, wird in dünnen farblosen Nadeln vom Schmp. 127—128° erhalten, — *α-Nitrophtalsäure*, geht beim Schmelzen im offnen Capillarröhrchen schon bei 210° theilweise in ihr Anhydrid über, in einem dicht über der Substanz zusammengeschmolzenen Röhrchen schmilzt sie constant bei 218°.

Azophtalsäure, $C^{16}H^{10}N^2O^8$, erhielten Ad. Claus und O. May [4]) durch Reduction der *Nitrophtalsäure* (Schmp. 219—220°; nicht 212—213° wie früher angegeben) mittelst 1½-procentigem Na-Amalgam in alkalischer Lösung. Nach dem Concentriren der Lö-

1) Amer. Ch. J. 3, 26.
2) Ann. Ch. 208, 223.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 348.
4) Berl. Ber. 14, 1330.

sung bis zur Syrupdicke scheidet sich das azophtalsaure Natron in grossen gelbrothen, monoklinen, dichroïtischen Prismen mit 10 Mol. H^2O aus. Das Salz verwittert leicht und ist in H^2O-freiem Zustand sehr hygroskopisch. Die freie Säure bildet ein feines, gelbes, in heissem H^2O lösliches Pulver, welches bei 250° unter lebhafter Zersetzung schmilzt, und bei 150° ein gelblich weisse Nadeln bildendes Sublimat (nicht näher untersucht — Ref.) liefert. Von Salzen der Säure werden weiter beschrieben das K- (+ 6 H^2O), Mg- (+ 18H^2O, NH^4-, Ag- und Ba-Salz. Bei der trocknen Destillation des Ca-Salzes mit CaO wird *Azophenylen* erhalten. Sn + HCl reduciren die Azophtalsäure zu einer neuen Säure *(Benzidintetracarbonsäure ?)*.

S. Gabriel[1]) berichtet über *Condensationsproducte* aus *Phtalsäureanhydrid*. Für die *Phtalylessigsäure*[2]) behält Verf. die früher angegebene Constitutionsformel $C^6H^4\langle {CO \atop CO} \rangle CH\text{-}COOH$ bei, da die von derselben derivirende, als Acetophenoncarbonsäure bezeichnete Verbindung $C^9H^8O^3$ [3]) mit Acetanhydrid keine Acetylverbindung gibt, also keine Hydroxylgruppe mehr enthält, was der Fall sein müsste, wenn Phtalylessigsäure $C^6H^4 \langle {C{=}CH\text{-}COOH \atop CO} \rangle O$ wäre [4]). Beim Erhitzen von Acetophenoncarbonsäure mit Acetanhydrid und Na-Acetat entsteht das gemischte *Anhydrid* $C^6H^4\langle {COCH^3 \atop COOC^2H^3O}$ in langen, platten, farblosen Nadeln vom Schmp. 70,5—71°. — Kocht man Phtalsäureanhydrid (1 Th.) mit Phenoxacetsäure [Phenylglycolsäure] (1 Th.) und Na-Acetat (0,1 Th.) so bildet sich *Phenoxymethylenphtalyl*, $C^6H^4{=}(CO)^2{=}CH\text{-}O\text{-}C^6H^5$; gelbbräunliche Nadeln vom Schmp. 142—143,5°. Als Nebenproduct entsteht ein in Nadeln krystallisirender Körper vom Schmp. 90—92°. Kocht man das Phenoxymethylenphtalyl mit Alkalilauge, so löst es sich auf unter Bildung von *Phenoxyacetophenoncarbonsäure*, $C^6H^4\langle {CO\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}C^6H^5 \atop COOH}$; Nadeln vom Schmp. 110—110,5°. Ag-salz: flockig, weiss. — p-Kresoxacetsäure [5]) (Schmp. 135—136°) gibt unter obigen Bedingungen *p-Kresoxymethylenphtalyl* (perlmutterglänzende Blättchen

1) Berl. Ber. 14, 919.

2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 451 ff.; 1878, 441 ff.

3) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 453.

4) Bezüglich eines Vorbehaltes vergl. in der Abhandlung.

5) Aus p-Kresolnatrium und Monochloressigsäure.

vom Schmp. 173—174°). Beim Kochen mit Alkalien scheint dieser Körper *Kresoxyacetophenoncarbonsäure* zu liefern. — Mit Malonsäureäthyläther vereinigt sich Phtalsäureanhydrid unter dem Einfluss des Na-Acetats ebenfalls unter CO^2-Entwicklung und Bildung von *o-Tribenzoylenbenzol* [1]), $C^6(C^6H^4CO)^3$, und *Methylenphtalyl*, $C^6H^4{=}(CO)^2{=}CH^2$. Letztere Verbindung, durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Eisessig und Alkohol gereinigt, bildet feine, gelbe Nadeln, welche bei 217—219,5° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen und zu einer amorphen Masse wieder erstarren. — Ganz ähnlich verläuft die Reaction zwischen Phtalsäureanhydrid und Acetessigester, es entsteht neben o-Tribenzoylenbenzol eine in schwefelgelben Nadeln krystallisirende, bei 209—211° schmelzende Verbindung $C^{12}H^8O^2$ von vorläufig unbekannter Constitution.

P. Schoop [2]) untersuchte die *Sulfoterephtalsäure* und einige Salze derselben. Die Säure wurde durch Erhitzen von Terephtalsäure (10 gr) mit fester Schwefelsäure (24 gr) auf ca 250° erhalten. Die freie Säure, aus dem Bleisalz durch H^2S abgeschieden, ist sehr hygroskopisch. Die Salze sind in H^2O sehr leicht, in den übrigen Solventien nicht löslich. Pb-salz: $C^6H^3(SO^3H)[(COO)^2Pb] + 2H^2O$. Ba-salz: $C^6H^3(SO^3H)[(COO)^2Ba] + 1\frac{1}{2}H^2O$; gerade so ist das Ca-salz zusammengesetzt. Ag-salz: wasserfreie, krystalline Krusten. Cu- und Zn-salz: amorphe Krusten. *Amid:* $C^6H^3(SO^3H)(COONH^2)^2$, verfilzte, über 300° unter Zersetzung schmelzende Nadeln. Verf. schliesst aus der Zusammensetzung der Salze, dass die Sulfoterephtalsäure *zweibasisch* sei, obwohl sie 3 Säuregruppen enthalte.

Ira Remsen und M. Kuhara [3]) erhielten *Sulfoterephtalsäure* weiter aus p-Xylolsulfosäure. Das p-Xylol stellten Verff. nach Fittig's Methode aus p-Bromtoluol und Jodmethyl dar und führten es durch Mischen mit rauchender H^2SO^4 in die Sulfosäure über, welch letztere Sie successive durch $(K^2Cr^2O^7 + H^2SO^4)$ und $KMnO^4$ oxydirten.

Ira Remsen und W. Burney [4]) fanden bei Wiederholung der Versuche die frühere Angabe [5]), dass *Sulfamin-p-toluylsäure* bei der Oxydation durch $KMnO^4$ in saurer Lösung zu *Sulfoterephtalsäure* und nicht zu Sulfaminterephtalsäure umgewandelt werde, bestätigt. Das *neutrale* (tertiäre) Ba-salz der Sulfoterephtalsäure, durch Behandeln des secundären Salzes mit Barytwasser erhalten,

1) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 441.
2) Berl. Ber. 14, 223.
3) Amer. Ch. J. 2, 413.
4) Amer. Ch. J. 2, 405.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 375.

krystallisirt mit $8H^2O$; es ist in H^2O schwer löslich und geht beim Behandeln mit Salzsäure in das primäre mit $5H^2O$ krystallisirende Salz über. Die aus Sulfamin-p-toluylsäure erhaltene Sulfoterephtalsäure fanden Verff. identisch mit der aus Cymolsulfosäure durch Oxydation entstehenden Verbindung. Am besten oxydirt man die Cymolsulfosäure zunächst mittelst Chromsäuremischung und dann die so gewonnene Sulfotoluylsäure mittelst $KMnO^4$ zu Sulfoterephtalsäure. Behandelt man letztere successive mit PCl^5 und NH^3, so bildet sich ein Amid von der Formel $C^6H^3\begin{cases}SO^2NH \\ CO \\ COONH^4\end{cases}$ (*Sulfimidoterephtalsäureamid*). In der Sulfoterephtalsäure steht die SO^3H-Gruppe zu einer der COOH-Gruppen in o-Stellung.

Ueber *Benzylchlormalonsäureester*, *Benzyltartronsäure* und *Phenylmilchsäure*, von M. Conrad [1]). Bereits berichtet [2]).

L. Rügheimer's [3]) Versuche durch Behandlung des Friedel'schen Chlorstyrols, $C^6H^5\text{-}CCl{=}CH^2$, mit KCy das Nitril der Atropasäure zu erhalten, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Es entstand vielmehr das Nitril der *Phenylbernsteinsäure*, welches durch Barytwasser leicht verseift werden konnte. Die aus dem Barytsalz durch HCl abgeschiedene, aus der Lösung mittelst Aether ausgeschüttelte Säure bildet kleine, aus Nadeln bestehende Krystallwarzen vom Schmp. 159,5—162°, welche in heissem H^2O und Aceton leicht, in Benzol, Toluol und Chloroform schwer löslich sind. Ganz dieselbe Säure erhält man mit Hülfe der Acetessigestersynthese aus Phenylbromessigsäureester. Der (als Zwischenproduct nicht näher untersuchte) krystalline *Phenylacetbernsteinsäureester* liefert beim Verseifen mit conc. Kalilauge neben einer kleinen Menge einer mit H^2O-dämpfen flüchtigen Säure (Hydratropasäure?) hauptsächlich Phenylbernsteinsäure. Nach dieser Synthese kommt der Säure die Formel $\begin{matrix}C^6H^5\text{-}CH\text{-}COOH \\ | \\ CH^2\text{-}COOH\end{matrix}$ zu; ihre Bildung aus Chlorstyrol ist so zu erklären: $C^6H^5\text{-}CCl{=}CH^2 + KCN + HCN = C^6H^5\text{-}CH(CN)\text{-}CH^2(CN) + KCl$. Die Verseifung des Nitrils geht dann in gewöhnlicher Weise vor sich. — Das Ca- und Ba-salz der Säure sind leicht, das Pb- und Ag-salz sehr schwer löslich in H^2O. — Verff. spricht schliesslich die Meinung aus, dass die von v. Richter und Barisch [4]) als *Phenylfumarsäure* beschriebene Verbindung ihren

1) Ann. Ch. **209**, 241.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 376.
3) Berl. Ber. **14**, 428.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 417.

Eigenschaften (Schmp. 161°, Löslichkeit und Salze) nach mit Seiner Phenylbernsteinsäure übereinstimme, was um so wahrscheinlicher sei, da die analytischen Belege ebenso gut für die eine, als auch für die andere Säure stimmten, und ihre Bildung aus β-Bromzimmtsäure leicht zu erklären sein würde.

OXYSÄUREN.

Ueber die *Salicylsäure* und ihre Anwendungen, von Schlumberger[1]).

H. Pellet und J. de Grobert[2]) beschreiben ausführlich eine Methode kleine Mengen von *Salicylsäure* im Wein mit Hülfe der Eisenchloridreaction colorimetrisch zu bestimmen.

Die vorm. E. Schering'sche Fabrik[3]) nahm ein Patent auf die Darstellung von *Farbstoffen* aus *Sulfosalicylsäure.* Die Sulfosalicylsäure wird mit HNO^3 vom spez. Gew. 1,35 nitrirt. (Stärkere HNO^3 spalten die Sulfogruppe unter Bildung verschiedener Nitroproducte ab.) Die *Nitrosulfosalicylsäure* und ihre löslichen Salze, sowie das Monobromsubstitutionsproduct[4]) derselben sind *gelbe* Farbstoffe. Mit Phenolen liefert die Sulfosalicylsäure ebenfalls Farbstoffe, ebenso mit Diazo-, Diazoamido- und Amidoazoverbindungen; z. B. mit Resorcin: braunroth, mit Diazoamidobenzol: bordeauxroth, mit Diazo-m-xylidin: fuchsinroth, u. s. w.

Durch Einwirkung von $POCl^3$ auf basisch salicylsaures Natron (oder Kali) erhielt R. Richter[5]) zwei isomere Ketone $(C^{12}H^8O)CO$, deren eines mit dem von Merz und Weith durch Oxydation des Methylendiphenyloxyds erhaltenen »Aetherketon« identisch ist. Es schmilzt bei 170° und entsteht auch bei der Destillation von Phenylphosphat mit neutralem oder basisch salicylsaurem Alkali und wird ferner durch trockne Destillation von chlorsalicylsaurem Natron erhalten. Rauchende JH-Säure reducirt zu Methylendiphenyloxyd, $C^{13}H^{10}O$, Na-Amalgam zu der bei 199° schmelzenden, gut krystallisirenden Verbindung $C^{26}H^{18}O^3$. Das zweite Keton schmilzt bei 91°, ist in Alkalien löslich und wird in analoger Weise aus $POCl^3$ und neutralem salicylsaurem Natron oder den Salicylsäureäthern erhalten. Gegen JH und KOH ist dieses Keton weit be-

---

1) Compt. rend. **92**, 1042.
2) Compt. rend. **93**, 278.
3) Berl. Ber. **14**, 2434; D. R.P. 15117 vom 10. October 1880.
4) Ein Ueberschuss von Br bewirkt Austritt der Sulfogruppe aus Nitrosulfosalicylsäure.
5) J. pr. Ch. [2] **28**, 349.

ständiger als das andere. CaO dagegen, welcher auf den Körper vom Schmp. 170° kaum reagirt, zersetzt die bei 91° schmelzende Verbindung leicht in Diphenyloxyd und Diphenylketon. Na-Amalgam scheint das Keton vom Schmp. 91° nicht zu verändern. (Ausführlichere Mittheilung soll folgen.)

Anisaldehydcyanhydrin (p-Methoxymandelsäurenitril [1])) vom Schmp. 63° haben Ferd. Tiemann und K. Köhler [2]) durch Digeriren mit rauchender Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur in *p-Methoxymandelsäureamid*, $CH^3{-}O{-}C^6H^4{-}CH(OH){-}CO{-}NH^2$ (Schmp. 159°) übergeführt. *p-Methoxymandelsäure* [3]), $CH^3{-}O{-}C^6H^4{-}CH(OH){-}COOH$, wird am besten durch Verseifen des rohen Nitrils mittelst Salzsäure vom spez. Gew. 1,10 erhalten. Sie schmilzt bei 93° und krystallisirt aus Aether in eisartigen Gebilden, in H^2O, Alkohol etc. ist die Säure ebenfalls löslich. Das Ag-salz ist ein weisser, das Cu-salz ein grüner, amorpher Niederschlag, das Ba-salz bildet krystalline Krusten. — Digerirt man das rohe Cyanhydrin mit alkoholischem NH^3, so erhält man das entsprechende Amidonitril in Gestalt eines gelben Oeles, welches beim Verseifen in *p-Methoxyphenylamidoessigsäure*, $CH^3{-}O{-}C^6H^4{-}CH(NH^2){-}COOH$, übergeht. Feine weisse Nadeln, welche gegen 225° sublimiren ohne zu schmelzen. Schäuffelen [1]) gibt an, die Säure schmelze bei 153° und zersetze sich bei stärkerem Erhitzen. — *Atrolactinsäure*, siehe diesen Bericht [3]). *α-Amidohydratropasäure*, $\begin{matrix}CH^3 & & NH^2\\ & C & \\ C^6H^5 & & COOH\end{matrix}$, wird auf gewöhnliche Weise aus ihrem *Nitril*, welches durch Einwirkung von alkoholischem NH^3 auf Acetophenoncyanhydrin entsteht, gewonnen. Die Säure ist in H^2O leicht löslich, in absolutem Alkohol und Aether fast unlöslich; sie bildet weisse, atlasglänzende, federartig verästelte Nadeln, welche bei 260° sublimiren, ohne zu schmelzen. Ihr Chlorhydrat geht beim Erhitzen mit $NaNO^2$ in wässriger Lösung quantitativ in *Atrolactinsäure* über; die Metallsalze sind leicht löslich, das Cu-salz bildet schön hellblau gefärbte Nadeln.

Derivate der *Mono-* und *Dibromanissäure*. P. Crespi [4]). *Monobromanissaures* Natrium: $C^6H^3(Br)(OCH^3)(COONa) + 2\,H^2O$. NH^4-salz krystallisirt nicht. Ag-salz: in H^2O lösliche Nadeln.

1) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 358; 359. Bei der Darstellung dieser Verbindung ist es zu empfehlen den Digestor zuletzt auf 120—125° zu erhitzen.

2) Berl. Ber. **14**, 1976.

3) Vergl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1880, 372.

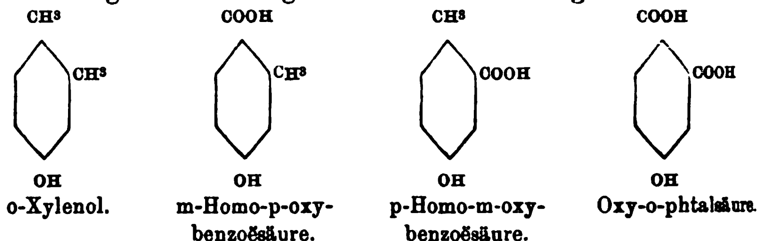
4) Gazz. ch. it. **11**, 419.

Ba-salz + $4H^2O$: haarförmige, schwer lösliche Nadeln; ähnlich das Ca-salz + $6H^2O$. Mg-salz + $5H^2O$; Zn-salz + $3H^2O$, beide Salze sind in H^2O löslich. Das Pb-salz + $3H^2O$ ist in H^2O unlöslich. *Aethyläther,* farblose Nadeln vom Schmp. 73,5—74°. *Amid,* Schmp. 185,5°; Nadeln, in Alkohol, Aether und Benzol löslich. — *Dibromanissäure*, $C^6H^2(Br)^2(OCH^3)COOH$, schmilzt bei 213,5—214,5° (Reinecke[1]) gibt den Schmp. 207—208° an); sie kann durch Vermittelung ihres schwerer löslichen Na-salzes leicht von der einfach bromirten Säure getrennt werden. Das Ag- und Ba- (+ $4\frac{1}{2}H^2O$)-salz bilden aus feinen Nadeln bestehende Niederschläge. Der *Aethyläther* krystallisirt aus Alkohol in Blättchen und schmilzt bei 83°.

Oscar Jacobsen[2]) stellte die vom o-Xylenol sich ableitenden Oxysäuren dar, indem Er das o-Xylolsulfamid zu Sulfaminsäuren oxydirte und diese mit KOH schmolz. Die zunächst erhaltenen Sulfaminsäuren wurden durch Krystallisation ihrer Kaliumsalze getrennt. Das K-salz der *m-Homo-p-sulfaminbenzoësäure* schiesst zuerst in wasserfreien, grossen Krystallen vom rhomboëdrischen Habitus an. Die aus demselben dargestellte freie Säure ist in heissem H^2O, Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt in schönen Nadeln vom Schmp. 217° (Hg, wie bei allen folgenden Bestimmungen, ganz eintauchend) das NH^4-salz ist dem K-salz ganz ähnlich. Die *p-Homo-m-sulfaminbenzoësäure*, deren K-salz in H^2O äusserst leicht löslich ist, bildet schöne, lange Nadeln vom Schm. 243°; in heissem H^2O ist diese Säure weit weniger löslich als die andere. — Beide Säuren gehen beim Erhitzen mit HCl in o-Toluylsäure (Schmp. 101—102°) über. Mit KOH gelinde geschmolzen, liefern beide Sulfaminsäuren die entsprechenden Oxysäuren. Die *m-Homo-p-oxybenzoësäure* (Schmp. 179°) ist mit der von Tiemann und Schotten[3]) beschriebenen identisch. Die *p-Homo-m-oxybenzoësäure* krystallisirt aus Wasser in ziemlich grossen, durchsichtigen Prismen (Schmp. 172°) lässt sich ohne Zersetzung sublimiren und ist mit H^2O-dämpfen ziemlich leicht flüchtig. In Alkohol und Aether ist die Säure leicht, in Chloroform nur schwer löslich. Durch stundenlanges Erhitzen mit HCl auf 210—220° wird die p-m-Säure nicht angegriffen, während die m-p-Säure unter diesen Umständen in m-Kresol und CO^2 zerfällt. — Oxydirt man die beiden Sulfaminsäuren weiter mittelst $KMnO^4$ in alkalischer

1) Zeitschr. f. Chemie 9, 366.
2) Berl. Ber. 14, 38.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 356.

Lösung und versetzt die filtrirte und eingedampfte Lösung mit HCl, so scheidet sich das in kaltem H^2O schwer, in heissem leicht lösliche K-salz der *Sulfaminphtalsäure* [1]) in langen, feinen Nadeln aus. Beim Schmelzen ihres K-salzes mit KOH geht diese Säure in *Oxy-o-phtalsäure* [2]) über. Der Zusammenhang der besprochenen Verbindungen ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich.



o-Xylenol. m-Homo-p-oxybenzoësäure. p-Homo-m-oxybenzoësäure. Oxy-o-phtalsäure.

Erhitzt man o-Oxymesitylensäure [3]) mit dem 4—5-fachen Gewicht KOH *schnell* auf eine so hohe Temperatur, dass sich zwei Schichten bilden, so besteht die obere Schichte aus dem K-salz des *flüssigen* (1, 3, 4) *m-Xylenols.* Ganz dieselbe Spaltung erleidet die Säure auch durch HCl bei 200°. Durch Vermittlung der Kolbe'schen Reaction erhält man aus diesem m-Xylenol reine *o-Oxymesitylensäure* (Schmp. 179°). Die Ausbeute ist sehr gut, namentlich wenn man durch Zusatz eines hochsiedenden Kohlenwasserstoffs das zu frühe Erstarren der Masse verhindert. Da ausserdem die Reindarstellung des Xylenols nicht erforderlich ist, sondern die Oxymesitylensäure durch Krystallisation ihres Ba-salzes leicht von den Nebenproducten getrennt werden kann und man also das flüssige Rohxylenol verwenden kann, so ist diese Methode zur Darstellung der o-Oxymesitylensäure sehr empfehlenswerth. Wroblewsky [4]) hatte letztere Säure auf demselben Wege erhalten und sie *Xyletinsäure* genannt; Er gab ihren Schmp. zu 155° an. Oscar Jacobsen [5]).

Die *symmetrische Oxytoluylsäure* (m-Homo-m-oxybenzoësäure) erhielt Oscar Jacobsen [6]) in der Weise, dass Er das aus m-Toluylsäure und rauchender H^2SO^4 erhaltene Gemenge zweier Sulfosäuren in Natriumsalze überführte und das Gemisch dieser Salze mit der 3—4-fachen Menge KOH schmolz. Aus der mit HCl übersättigten Schmelze wurde die p-Homosalicylsäure im H^2O-Dampfstrom abdestillirt und die nach dem Eindampfen des Destillations-

1) Nicht isolirt.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 392; 393.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 359.
4) Zeitschr. f. Ch. 1868, 233.
5) Berl. Ber. 14, 43.
6) Berl. Ber. 14, 2357.

rückstandes ausgeschiedene rohe Säure durch Erhitzen mit conc. HCl auf 200° von α-Oxyisophtalsäure und dem letzten Rest der p-Homosalicylsäure befreit. Schliesslich führte man die soweit gereinigt neue Säure in das Ca-salz über und entfernte Spuren von γ-Oxyisophtalsäure durch Umkrystallisiren desselben. Die s-Oxytoluylsäure krystallisirt aus wässriger Lösung in H^2O-freien, langen Nadeln vom Schmp. 208°, welche unzersetzt sublimiren. Mit Kalk erhitzt liefert die Säure m-Kresol; conc. HCl ist selbst bei 230° ohne Einwirkung. Beschrieben werden Ca-salz + $2H^2O$, luftbeständige Prismen; Sr-salz, glänzende Prismen; Ba- und Mg-salz, gummiartige, amorphe Massen; Pb-salz, krystalliner Niederschlag; Ag-salz, kleine, glasglänzende Prismen; NH^4-salz, sehr feine Nadeln, welche leicht NH^3 verlieren; Fe^2O^3-salz, rehbraun, amorph; neutrales und basisches Cu-salz; UO-salz. *Methyläther*, lange feine, mit H^2O-dämpfen schwer flüchtige Nadeln vom Schmp. 92—93°.

Im jauchigen Eiter des Menschen wies L. Brieger [1]) *p-Oxyphenylessigsäure* (Schmp. 148°), *Bernsteinsäure* (Schmp. 180°) und eine unzersetzt flüchtige, bei 98° C schmelzende Säure *(? Glutarsäure)* nach. Bemerkenswerth ist, dass neben der p-Oxyphenylessigsäure gleichzeitig *Phenol* auftritt, während die Hydro-p-cumarsäure, wie E. Baumann [2]) zeigte, bereits erscheint bevor es zur Bildung von Phenol gekommen ist.

Einen weiteren Fall von directer Hydroxylirung [3]) theilen Richard Meyer und H. Boner [4]) mit. Durch Oxydation des K-salzes der m-Isopropyltoluol- (m-Isocymol-)α-sulfosäure (siehe W. Kelbe) mittelst $KMnO^4$ erhielten Verff. das K-salz des *m-Oxyisopropylbenzoësulfosäure*, $C^6H^3(COOH)(C^3H^6OH)(SO^3H)$; die Salze dieser Säure krystallisiren schlecht oder gar nicht. Das Ba-salz liefert beim Abdampfen mit HCl unter Abspaltung der Hydroxylgruppe eine ungesättigte Säure. — *Methylmandelsäure*, $C^6H^5_CH(OCH^3)_COOH$ (aus dem bei 248° corr. siedenden Methylester der Phenylchloressigsäure [5]) vom Schmp. 78° durch Einwirkung von Natriummethylat zu gewinnen) krystallisirt aus Ligroïn in kleinen Tafeln vom Schmp. 71—72°. Beschrieben werden: Na-salz + $2H^2O$; Ba-salz + $2H^2O$; Cu-salz + $2H^2O$; Ag- und Ca-salz, wasserfrei. Der *Methylester* ist ein farbloses Oel vom Sdp. 246°. Bei der Oxydation mit $KMnO^4$ gibt die Methylmandelsäure unter

1) Z. phys. Ch. 5, 366; vergl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1878, 304.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 374.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 370.
4) Berl. Ber. 14, 2391.
5) Vergl. Spiegel, diesen Bericht.

Abspaltung und Verbrennung der CH^3-Gruppe *nur Phenylglyoxylsäure*, ($C^6H^5.CO_COOH$). Die *Phenylmandelsäure*, auf analoge Weise wie die Methylmandelsäure dargestellt, krystallisirt in büschelförmig gruppirten Nadeln welche bei 108° schmelzen. Na-salz + $3H^2O$; Cu- und Ag-salz: wasserfreie Niederschläge. Die Säure wird durch $KMnO^4$ ebenfalls zu *Phenylglyoxylsäure* oxydirt, daneben entstehen noch kleine Mengen Benzaldehyd und *Benzoësäure.*

Während Ladenburg [1]) vergeblich das Cyanhydrin des Acetophenons durch directe Vereinigung von Blausäure und Acetophenon darzustellen versuchte, gelang diess A. Spiegel [2]) leicht nach der Methode von Wislicenus und Urech vermittelst nascirender Blausäure. Zu dem Zwecke überschichtet man 1 Mol. KCN (mit etwas Wasser befeuchtet) mit 1 Mol. Acetophenon und gibt tropfenweise und unter Abkühlung conc. HCl zu. Durch Erhitzen mit höchst conc. HCl wird das rohe, ölige Nitril verseift, und es entsteht, indem zugleich die (OH)-Gruppe durch Cl ersetzt wird, *Chlorhydratropasäure*, welche schliesslich durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroïn rein erhaltenwird und dann bei 88—89° schmilzt (Ladenburg gibt 85° an). Kocht man diese Säure kurze Zeit mit Natronlauge, so geht sie in *Atropasäure* über, welche durch Na-Amalgam leicht zu *Hydratropasäure* reducirt wird. Zur Darstellung von *Tropasäure* wird Chlorhydratropasäure mit Sodalösung auf 120—130° erhitzt. Die auf diesem Wege *synthetisch* erhaltene Säure besitzt alle Eigenschaften der Tropasäure aus Atropin; sie schmilzt bei 117 bis 118°. Bezüglich der Constitution der Tropasäure kommt Verff. zu dem Schlusse, dass derselben die Fittig'sche Formel $C^6H^5_C(OH)\begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown COOH \end{matrix}$ zukomme. — Wird Benzaldehyd in derselben Weise wie Acetophenon mit nascirender Blausäure behandelt, so entsteht quantitativ das Nitril der Mandelsäure, welches beim Erhitzen mit conc. HCl glatt in *Phenylchloressigsäure* übergeht. Letztere Sänre wird durch Kochen mit Alkalien in *Mandelsäure* und durch Reduction mit Zn-Staub in ammoniakalischer Lösung in *Phenylessigsäure* verwandelt. Da alle Reactionen glatt verlaufen, so ist diese Darstellungsmethode der Phenylessigsäure der umständlicheren Gewinnung aus Benzylchlorid vorzuziehen. — Ebenso leicht vereinigt sich nascirende Blausäure mit Phenylglyoxylsäure, wodurch die Darstellung der *Phenyltartronsäure* und der *Phenylmalonsäure* möglich wird.

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 417 ff. 2) Berl. Ber. **14**, 235.

L. Rügheimer[1]) hat nun nachgewiesen, dass die bei der Synthese der Tropasäure[2]) aus Dichloräthylbenzol als Zwischenproduct entstehende Säure in der That *Aethylatrolactinsäure* ist. Er stellte sie durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Bromhydratropasäure (Fittig und Wurster) dar; Schmp. 59,5—62°. Nach einigen die Erklärung der Spiegel'schen Synthese der Tropasäure aus Acetophenon betreffenden Bemerkungen theilt Verf. weiter mit, dass höchst conc. HCl sich mit Atropasäure zu *Chlorhydratropasäure* verbinde, welche beim Erhitzen mit Soda auf 120° *Tropasäure* liefere (s. oben).

In einer weiteren Abhandlung erkennt A. Spiegel[3]) die Ladenburg'sche Formel der *Atrolactinsäure* an, nachdem es Ihm gelungen war das Acetophenoncyanhydrin durch Einwirkung[4]) höchst conc. Salzsäure direct zu Atrolactinsäure zu verseifen. Nach Vollendung der Verseifung wurde überschüssiger HCl durch Abblasen entfernt und die rückständige Masse mit NaOH gekocht. Die mit Thierkohle gereinigte und aus H^2O umkrystallisirte, bei 80—85° getrocknete Säure schmolz bei 93—94°. Da die Atrolactinsäure aus einer Salzlösung schwierig zu extrahiren ist, so ist es anzurathen aus dem rohen Nitril zunächst die sehr leicht abzuscheidende Chlorhydratropasäure darzustellen und erst diese weiter zu verarbeiten.

Jayne hatte bei der Darstellung der Phenylisocrotonsäure mit Hülfe der Perkin'schen Reaction eine Säure $C^{11}H^{10}O^4$ als Nebenproduct erhalten. Rudolf Fittig[5]) fand, dass die Reaction glatter verläuft und eine bessere Ausbeute an beiden Säuren erzielt wird, wenn man an Stelle des Bernsteinsäureanhydrids Essigsäureanhydrid anwendet. Zimmtsäure entsteht unter diesen Verhältnissen *nicht*. Die *Säure* $C^{11}H^{10}O^4$ zerfällt beim Erhitzen in CO^2 und Phenylcrotonsäure und bildet Salze der Formel $C^{11}H^9O^4M$ und $C^{11}H^{10}O^5M^2$; R. F. gibt derselben die Formel

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH\text{-}CH\text{-}COOH \\ \quad\;\; | \quad\;\; | \\ \quad\;\; O\text{-}CO\text{-}CH^2 \end{array}.$$

Ebenso entsteht nach S. L. Penfield's Versuchen beim Erhitzen gleicher Molecüle von Benzaldehyd, brenzweinsaurem Natron und Acetanhydrid als Hauptproduct eine prächtig krystallisirende, bei 177° schmelzende *Säure*, $C^{12}H^{12}O^4$ =

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH\text{---}CH\text{-}COOH \\ \quad\;\; | \quad\;\;\; | \\ \quad\;\; O\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CH^3 \end{array},$$

1) Berl. Ber. 14, 446.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 373.
3) Berl. Ber. 14, 1852.
4) Vermuthlich bei gewöhnlicher Temperatur.
5) Berl. Ber. 14, 1824.

welche beim Erhitzen wesentlich in CO^2 und einen bei 176—177° siedenden *Kohlenwasserstoff*, $C^{10}H^{12}$, zerfällt, dessen *Dibromid*, $C^{10}H^{12}Br^2$, flüssig ist. Die Säure $C^{12}H^{12}O^4$ geht mit rauchender HBr-Säure in den Körper $C^{12}H^{13}BrO^4$ über; letzterer schmilzt bei 149° unter Zersetzung und zerfällt beim Kochen mit H^2O sofort in CO^2, HBr und eine einbasische, bei 112° schmelzende Säure, $C^{11}H^{12}O^2$. R. F. schliesst aus diesen Versuchen, dass bei der Perkin'schen Reaction *die Condensation zwischen Aldehyd und Natriumsalz erfolge*, und dass dabei nicht gleich H^2O-Abspaltung, sondern zunächst eine Condensation nach Art der Wurtz'schen Aldolbildung stattfinde. — E. Paternó [1]) bemerkt hierzu, dass Oglialora schon seit d. J. 1878 eine ganze Reihe ähnlicher Beobachtungen gemacht habe, welche auch bereits publicirt sind [2]).

A. Spiegel [3]) setzte Seine Untersuchungen über *Vulpinsäure* [4]) fort. Das Reductionsproduct der letzteren $C^{17}H^{16}O^8$ zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Toluol und *Phenylbernsteinsäure*. Um letztere zu identificiren stellte Verf. die Säure vermittelst der Conrad'schen Malonsäurereaction (aus Phenylchloressigsäure- und Natriummalonsäureäther) dar. Die zunächst entstehende *Phenylcarboxylbernsteinsäure* ist in H^2O leicht löslich und schmilzt bei 191° unter Abgabe von H^2O und CO^2, indem sie in das Anhydrid der Phenylbernsteinsäure übergeht. Den Schmp. der reinen Phenylbernsteinsäure fand Verf. bei 166—167°.

Wie aus früheren Mittheilungen [4]) ersichtlich ist, erleidet die Vulpinsäure unter dem Einflusse der Alkalien verschiedene Zersetzungen: Kochendes Ammoniak ist ohne Wirkung; Kalk verseift die Vulpinsäure zu Pulvinsäure und Methylalkohol; Kali und Natron bewirken Zerfall der Pulvinsäure in CO^2 und Dibenzylglycolsäure, welch' letztere von concentrirter Lauge weiter in Toluol und Oxalsäure zerlegt wird; Barytwasser endlich spaltet die Pulvinsäure in Phenylessigsäure und Oxalsäure. — Die *Identität der Oxatolylsäure mit Dibenzylglycolsäure* geht weiter noch aus der Uebereinstimmung der krystallographischen Verhältnisse (rhombisch), der Methyläther und der Nitroderivate beider Säuren hervor. *Dibenzylglycolamid*, aus dem Cyanhydrin des Dibenzylketons dargestellt, krystallisirt aus Benzol in verfilzten, farblosen, in Aether unlöslichen Nadeln (Schmp. 192—193°). *Acetyldibenzylglycolsäure;* rosettenförmig

1) Berl. Ber. **14**, 2120.
2) Vergl. z. B. Jahresber. f. r. Ch. 1879, 420; 1880, 389.
3) Berl. Ber. **14**, 873.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 534.

gruppirte Blättchen, bei 106° schmelzend. *Dibenzylglycolsäureanhydrid* entsteht beim Erhitzen der acetylirten Säure auf 190 bis 200°; Essigsäure entweicht. Sehr kleine, glasglänzende Prismen vom Schmp. 157°. — $KMnO^4$ oxydirt die Pulvinsäure bei gewöhnlicher Temperatur in alkalischer Lösung zu *Phenylglyoxylsäure* und *Oxalsäure*. Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung bewirkt Reduction der Pulvinsäure unter Abspaltung von CO^2; es entstehen mehrere durch fractionirte Fällung zu trennende Producte von denen die *Hydrocornicularsäure*, $C^{17}H^{16}O^3$, näher untersucht wurde. Die Säure ist in den ersten Niederschlägen enthalten und krystallisirt aus Alkohol und Wasser in dünnen, farblosen Prismen vom Schmp. 134°. Schwer in CS^2, gar nicht löslich in Ligroïn; leicht löslich in den übrigen Solventien. Einbasisch; die Alkalisalze bilden Firnisse. Der *Methyläther* entsteht durch Reduction der Vulpinsäure mittelst Zinkstaub und NH^3; er stellt farblose, durchsichtige, bei 67—68° schmelzende Prismen dar. Das *Anhydrid* krystallisirt in Nadeln vom Schmp. 116—117°; es ist ein lactonähnlicher Körper. Wird die Hydrocornicularsäure weiter reducirt (durch Na-Amalgam), so entsteht *Tetrahydrocornicularsäure*, $C^{17}H^{16}O^3$, (farbloses, dickflüssiges Oel), welche leicht in ihr lactonartiges *Anhydrid* (farblose, weiche Nadeln oder Blättchen; Schmp. 69—71°) übergeht. — In der Kalischmelze liefert die Hydrocornicularsäure *Toluol* und *Phenylbernsteinsäure*, welche Verf. auch *synthetisch* mit Hülfe der Conrad'schen Reaction aus Phenylchloressigsäureäther und Natriummalonsäureäher darstellte. Abweichend von Rügheimer gibt A. S. den Schmp. zu 167° an und beschreibt ein H^2O-freies und ein 2 Mol. H^2O enthaltendes Ca-salz; beide sind in H^2O kaum löslich. Verf. schliesst aus dem Zerfall in Toluol und Phenylbernsteinsäure, dass die Hydrocornicularsäure eine *Diphenyloxyangelicasäure* und dementsprechend die Tetrahydrocornicularsäure eine *Diphenyloxyvaleriansäure*, C^6H^5-CH^2-CH(OH)-CH^2-CH(C^6H^5)-COOH, sei. (A. Spiegel[1].)

Derivate der *α-Dioxybenzoësäure* sind von J. Zehenter[2]) dargestellt worden. Erwärmt man die Säure mit 4—5 Th. conc. H^2SO^4 auf dem H^2O-Bade, so entsteht ausser einer kleinen Menge eines S-haltigen Körpers eine *Sulfo-α-dioxybenzoësäure*, welche durch Ueberführen in das Pb-salz, Zersetzen des letzteren mittelst H^2S und Umkrystallisiren aus Alkohol resp. H^2O rein erhalten

1) Berl. Ber. **14**, 1686.

2) Wien. Anz. 1881, 153; Wien. Monatsh. **2**, 468.

wird. Rothe, hygroskopische Nadeln, $C^7H^6O^7S + 2H^2O$. Intensiv blutrothe Eisenchloridreaction. Ba-salz: $C^7H^4O^7SBa + 2H^2O$; büschelförmig gruppirte Prismen. Saures Ba-salz: $C^{14}H^{10}O^{14}S^2Ba + 3H^2O$, mikrokrystallines Pulver. K-salz: $C^7H^4O^7SK^2 + 3\frac{1}{2}H^2O$, farblose Prismen, sehr leicht löslich. Pb-salz: $C^7H^4O^7SPb + 2H^2O$, kurze, vierseitige Prismen. Basisches Cu-salz: $C^{14}H^6O^{14}S^2Cu^3 + 15H^2O$, grüne Krystallkrusten. Neutrales Ag-salz: $C^7H^4O^7SAg^2 + 2H^2O$, leicht lösliche Nadeln. NH^4-salz: sehr leicht löslich. — Schmelzendes Aetzkali zersetzt die Sulfo-α-dioxybenzoësäure völlig. — In wässriger Lösung entsteht bei der Einwirkung von Brom auf die Sulfosäure fast nur *Tribromresorcin* (Schmp. 111°). In ätherischer Lösung bilden sich je nach der Menge Brom eine *Mono-* oder eine *Dibrom-α-dioxybenzoësäure*. Die letztere Verbindung krystallisirt in glänzenden Nadeln von der Zusammensetzung $C^7H^4O^4Br^2 + H^2O$, ist in kaltem H^2O schwer, in heissem H^2O leicht und in Aether und Alkohol sehr leicht löslich; sie schmilzt bei 214° unter Zersetzung. K- ($+ 3\frac{1}{2}H^2O$), Ca- ($+ 8\frac{1}{2}H^2O$), basisches Pb-, Ag-, basisches Cu- und NH^4-salz werden ausführlich beschrieben. Beim Kochen mit H^2O spaltet die Säure CO^2 ab und liefert ein in langen, farblosen Nadeln oder warzenähnlichen Gebilden krystallisirendes *Dibromresorcin* vom Schmp. 83—85°, welches durch $FeCl^3$ erst schwach violett gefärbt und dann rothbraun gefällt wird und mit dem bisher bekannten nicht identisch ist. — Die einfach gebromte α-Dioxybenzoësäure bildet feine, gekrümmte, 1 Mol. H^2O enthaltende Prismen, ist in kaltem H^2O schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich und schmilzt bei 184° unter Zersetzung. Es wurden folgende Salze beschrieben: K- ($+ 1\frac{1}{2}H^2O$), Ba- ($+ 7\frac{1}{2}H^2O$), Cu- ($+ 4\frac{1}{2}H^2O$), Pb- ($+ 3H^2O$) und Ag- ($+ H^2O$) Salz. Beim Kochen mit H^2O zerfällt die Säure in CO^2 und eine krystallisirende Verbindung; gleichzeitig entstehen harzige Materien.

G. Körner und G. Bertoni[1]) haben zwei neue Säuren der Formel $C^6H^3(OCH^3)(OH)(COOH)$ dargestellt. *α-Methylresorcinameisensäure* (OCH^3 in 1; COOH in 4) bildet sich durch Einwirkung von CO^2 auf Monomethylresorcinnatrium. Haarförmige Nadeln, Schmp. 151,5°; zerfällt bei raschem Erhitzen leicht in die Componenten; löslich in 40 Th. H^2O von 100° und 135 Th. H^2O von 20°. Na-salz $+ H^2O$; K-salz; Ba-salz $+ 4H^2O$; Pb-salz $+ H^2O$ (alle mit Ausnahme des letzten Salzes in H^2O leicht löslich). *α-Methylhydrochinonameisensäure* (OCH^3 in 1; COOH in 3) auf

1) Berl. Ber. 14, 847; nach Ann. di chim. medicin. 1881, 65.

ähnliche Weise erhalten, bildet Nadeln vom Schmp. 141°; leicht löslich in Alkohol und Aether, löslich in 11 Th. siedendem und 587 Th. kaltem H^2O (10° C.). Die Säure spaltet beim Erhitzen CO^2 ab. Na- und K-salz; Ba-salz + $6H^2O$ (leicht löslich). Pb- und Ag-salz (schwer löslich.

Eine Anzahl von Abkömmlingen des *Hydrochinons* ist von F. Tiemann und W. H. Max Müller[1]) eingehend untersucht worden, und zwar insbesondere Derivate der *Gentisinsäure* (Oxysalicyl- oder Hydrochinoncarbonsäure). Die Arbeit schliesst sich in allen wesentlichen Punkten an die im vorigen Bericht erwähnte Abhandlung über Resorcinabkömmlinge[2]) an, auch sind die Darstellungsweisen der einzelnen Verbindungen ganz analoge, so dass wir uns, so weit als möglich, auf Anführung der wesentlichen Eigenschaften der Verbindungen beschränken können. *Gentisinaldehyd*, $C^6H^3(\overset{1}{C}OH)(\overset{2}{O}H)(\overset{5}{O}H)$, durch Einwirkung von Chloroform und Natronlauge auf Hydrochinon erhalten und durch wiederholte Ueberführung in die Bisulfitverbindung und Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt, bildet glänzende, gelbe, flache, luftbeständige Nadeln, welche bei 99° schmelzen und deren wässrige Lösung mit $FeCl^3$ sich blaugrün färbt. Mit Anilin liefert der Aldehyd die Verbindung $C^6H^3(CHNC^6H^5)(OH)^2$; rothe flache Nadeln. *Gentisinsäure*, $C^6H^3(\overset{1}{C}OOH)(\overset{2}{O}H)(\overset{5}{O}H)$, wird aus dem Aldehyd leicht durch Schmelzen mit Kali gewonnen. Sie krystallisirt in weissen Nadeln vom Schmp. 196—197° und zerfällt bei der trocknen Destillation glatt in CO^2 und Hydrochinon, wobei gegen Ende der Operation tiefrothe Dämpfe auftreten. Wässrige Lösungen der Säure werden durch $FeCl^3$ kornblumenblau gefärbt. Die *Methyläther* des *Hydrochinons* werden wie die entsprechenden Aether des Resorcins dargestellt. Die Reactionsmasse wird mit H^2O-dämpfen destillirt, wobei der *Dimethyl*äther, Schmp. 56°, übergeht. Den Destillationsrückstand behandelt man bei gewöhnlicher Temperatur mit Benzol, welches nicht methylirtes Hydrochinon ungelöst lässt. Das *Monomethylhydrochinon*, durch fractionirte Destillation und Umkrystallisiren aus Ligroïn gereinigt, schmilzt bei 53° und siedet bei 242°. *α-m-Methoxyalicylaldehyd*, $C^6H^3(\overset{1}{C}OH)(\overset{2}{O}H)(\overset{5}{O}CH^3)$, wird aus dem Monomethylhydrochinon in bekannter Weise gewonnen, ist mit H^2O-dämpfen flüchtig und siedet bei 247—248°. In der Kälte erstarrt der Aldehyd, wird aber bei + 4° wieder flüssig, wässrige

1) Berl. Ber. **14**, 1985. 2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 377—382.

Lösungen desselben werden durch $FeCl^3$ blaugrün gefärbt. Durch Alkalien und Ammoniak wird der Aldehyd (trocken oder in Lösung) wie alle Salicylaldehydderivate [1]) tief gelb gefärbt. Beim Erhitzen mit HCl auf 140—150° tritt Spaltung in CH^3Cl und Gentisinaldehyd ein. Als Nebenproducte bei der Bildung des m-Methoxysalicylaldehyds treten ein bei 135° schmelzender Körper (ein Dialdehyd?) und Spuren von Vanillin (offenbar aus einer Verunreinigung des Hydrochinons durch Brenzcatechin herrührend) auf. — Das *Condensationsproduct* $C^6H^3(\overset{(1)}{C}HNC^6H^5)(\overset{(2)}{O}H)(O\overset{(5)}{C}H^3)$ aus Anilin und dem betreffenden Aldehyd bildet rothe Nadeln vom Schmp. 59°.

Dimethylgentisinaldehyd, $C^6H^3(\overset{1}{C}OH)(O\overset{2}{C}H^3)(O\overset{5}{C}H^3)$, entsteht leicht aus der Monomethylverbindung durch Behandlung mit Na und CH^3J in methylalkoholischer Lösung. Der Aldehyd ist ebenfalls mit H^2O-dämpfen flüchtig und krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln vom Schmp. 51°; bei Luftabschluss siedet er unzersetzt bei 270°. Durch Oxydation mit schwach alkalischer $KMnO^4$-lösung geht die Verbindung in *Dimethylgentisinsäure*, $C^6H^3(C\overset{1}{O}OH)(O\overset{2}{C}H^3)(O\overset{5}{C}H^3)$, über; weisse, seideglänzende Nadeln, Schmp. 76°, in siedendem H^2O, Alkohol und Aether leicht löslich. In der neutralen Lösung des Ammonsalzes erzeugt $CuSO^4$ einen krystallinen, grünen, Bleiacetat einen weissen und $AgNO^3$ einen käsigen, weissen Niederschlag. Das Ag- und Pb-salz lassen sich auch krystallisirt erhalten. — *Acet-m-methoxysalicylaldehyd*, $C^6H^3(\overset{1}{C}OH)(\overset{2}{O}C^2H^3O)(O\overset{5}{C}H^3)$, bildet zarte, weisse Nadeln vom Schmp. 63°. Mit überschüssigem Acetanhydrid verbindet sich dieser Körper zu einer *Essigsäure*verbindung $C^6H^3[CH(\overset{1}{O}C^2H^3O)^2](\overset{2}{O}C^2H^3O)(O\overset{5}{C}H^3)$, welche in concentrisch gruppirten Nadeln (Schmp. 69—70°) krystallisirt. Digerirt man m-Methoxysalicylaldehyd mit Acetanhydrid und H^2O-freiem Na-Acetat, so tritt Condensation ein; es entsteht *m-Methoxycumarin*, $CH^3(CH{=}\overset{1}{C}HCO)(\overset{2}{O})(O\overset{5}{C}H^3)$. Diese Verbindung krystallisirt aus heissem H^2O in Blättchen (Schmp. 103°) und ist mit dem Methylumbelliferon [2]) isomer. *m-Methoxysalicylsäure* ist aus dem Acet-m-methoxysalicylaldehyd durch Oxydation mit $KMnO^4$ in alkalischer Lösung zu gewinnen. Die Säure bildet lange Nadeln vom Schmp. 142° ist mit der Methylhydrochinonameisensäure Körner und Ber-

1) Berl. Ber. **18**, 2361; vergl. auch Jahresb. f. r. Ch. 1880, 379 und 380.

2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 380.

toni's identisch. Verf. stellen zum Schluss die beschriebenen Verbindungen übersichtlich zusammen und machen auf einige characteristische Eigenschaften der Salicylaldehydabkömmlinge (gelbe Färbung durch Alkalien, Farbreaction mit $FeCl^3$ und Flüchtigkeit mit H^2O-dämpfen) sowie der Salicylsäurederivate (Farbreaction mit $FeCl^3$) aufmerksam.

Cuminglycolsäure erhielt J. Plöschl [1]) durch Versetzen einer mit Eiswasser gekühlten, ätherischen Cuminollösung mit den erforderlichen Mengen KCy und HCl und Verseifen des erhaltenen öligen Cyanhydrins durch conc. HCl. Die Säure ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig; man reinigt sie zuletzt durch Ueberführen in das Na-salz. Schmp. 158°; leicht löslich in Alkohol und Aether, löslich in 530 Th. H^2O von 21°. Die entsprechende, auf analoge Weise wie die Phenylamidoessigsäure [2]) zu gewinnende *Cuminamidoessigsäure* (aus Cuminhydramid) schmilzt bei 197°. — Zur Darstellung der *Salicylglycolsäure* verfährt man im allgemeinen so wie oben angegeben. Aus der nach dem Verseifen mit HCl resultirenden Lösung scheidet man Harze durch Zusatz von H^2O ab und schüttelt die Säure aus dem Filtrat durch Aether aus; syrupöse Flüssigkeit; Ca- und Zn-salz leicht löslich. Erschöpft man die ursprüngliche, wässrige Lösung der Säure nicht völlig, so scheidet sich beim Eindampfen derselben das innere Anhydrid der Salicylglycolsäure, $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown CH(OH)\text{-}CO \end{matrix}$, als ein braunes, krystallinisch erstarrendes Oel ab.

Nach O. Loew's [3]) Versuchen wird *Chinasäure* durch Spaltpilzgährungen bei Luftzutritt in *Protocatechusäure* (Schmp. 198°) übergeführt. (Bei Anwendung von Asparagin als Nährstoff entsteht aus diesem gleichzeitig Bernsteinsäure.) Bei Luftabschluss und Zusatz von Kreide (Pepton oder Ammonsulfat als Nährstoff) dagegen entstehen *Propion-*, *Essig-* und *Ameisensäure*. — *Asparagin* kann in diesem Fall nicht als Nährmittel dienen, da die aus demselben entstehende Bernsteinsäure ebenfalls Propionsäuregährung erleiden kann. — Nach Ansicht des Verf.'s muss *Phenose* bei richtig angestellten Versuchen Milchsäure liefern. — In der Kalischmelze entstehen als Zersetzungsproducte der Chinasäure hauptsächlich Essigsäure neben etwas Protocatechusäure und wenig Ameisensäure.

Beiträge zur Kenntniss der *Opiansäure*, von O. Prinz [4]).

---

1) Berl. Ber. **14**, 1316.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 359.
3) Berl. Ber. **14**, 450.
4) J. pr. Ch. [2] **24**, 353.

Verfasser untersuchte das besondere Verhalten der *Opiansäure*, $C^6H^2(OCH^3)^2(CHO)(COOH)$, und der *Methylnoropiansäure*, $C^6H^2(OCH^3)(OH)(CHO)(COOH)$, gegen oxydirende Agentien. Die Opiansäure wurde nach der Methode von Matthiessen und Forster dargestellt und durch Behandlung mit N^2O^3, welche ohne Einwirkung auf die Säure selbst ist, gereinigt. Völlig rein bildet die Opiansäure blendend weisse, seidenglänzende Nadeln. Verdünnte HNO^3 oxydirt die Verbindung allmählich und unvollständig zu Hemipinsäure. Conc. HNO^3 dagegen bewirkt Bildung von Substitutions- resp. gleichzeitig auch Oxydationsproducten; es entstehen nämlich: 1) *Nitroopiansäure*. Hellgelbe, in H^2O schwer lösliche Prismen vom Schmp. 166°. Ihre Salze sind in H^2O leicht löslich. Ba-salz: $(C^{10}H^8NO^7)^2Ba + 3H^2O$, grosse, gelbe Nadeln. K-salz: $C^{10}H^8NO^7K + 3H^2O$, grosse, dicke, durchsichtige Prismen mit grader Endfläche. Na-salz, zollange, tiefgelbe, verwitternde Prismen. *Aethyläther*, in Aether, CS^2 und Benzol lösliche Nadeln vom Schmp. 96°. 2) *Nitrohemipinsäure*, $C^6H(NO^2)(OCH^3)^2(COOH)^2 + H^2O$, lässt sich von der vorigen Säure schliesslich vollständig durch Krystallisation des Barytsalzes trennen. Sie bildet gelbe, glasglänzende, anscheinend monokline Prismen, welche wasserfrei bei 155° schmelzen, ihre Salze sind mit Ausnahme des Pb- und des Ba-salzes leicht löslich. Das Ba-salz krystallisirt mit 2½ Mol. H^2O in feinen, gelben Nädelchen. 3) Ein Product von der Zusammensetzung $(C^{10}H^{10}NO^6)^2$. Weisse, mikroskopisch kleine Nadeln vom Schmp. 252°. — Durch $SnCl^2$ wird die Nitroopiansäure zu *Azoopiansäure*, $C^{20}H^{16}N^2O^{10}$, reducirt. Diese Verbindung wird in *weissen* Nadeln erhalten, und ist in conc. Säuren löslich. Das Chlorhydrat bildet zu Sternen vereinigte Prismen, welche über conc. H^2SO^4 allen HCl verlieren. Das Ba-salz, $C^{20}H^{16}BaN^2O^{10} + 6H^2O$, bildet verfilzte Nadeln. Beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser geht dasselbe unter Aufnahme von 2 Mol. H^2O in das Ba-salz einer zweibasischen Amidosäure *(Amidohemipinsäure?)* [1]). Das fragliche Salz stellt goldgelbglänzende, feine Krystalle dar; die freie Säure konnte indessen aus demselben nicht erhalten werden. — Chlorsaures Kali und Salzsäure wirken auf Opiansäure ein unter Bildung von *Mono-* und *Dichloropiansäure* und *Chloranil*. Von diesen Verbindungen wurde nur die erstere genauer untersucht; sie schmilzt bei 210—211°. Eine Lösung ihres Ammonsalzes gibt mit Metallsalzlösungen meist krystalline Niederschläge. Das Chloranil entsteht bei rascher Ein-

1) C-Gehalt um 1,4 % zu niedrig gefunden.

wirkung des chlorirenden Reagens'. Brom liefert mit Opiansäure ein farbloses, bei 192° schmelzendes (noch nicht ganz rein erhaltenes Monobromsubstitutionsproduct). — *Methylnoropiansäure* wird bei der partiellen Entmethylirung der Opiansäure mittelst HCl gebildet und durch Ueberführen in das Barytsalz isolirt und gereinigt. Der Körper krystallisirt mit verschiedenem H^2O-Gehalt in langen Prismen oder glasglänzenden, dicken Säulen oder in Blättchen, welche alle an der Luft leicht verwittern; wasserfrei schmilzt er bei 154°. Das Ba-salz: $C^6H^2(OCH^3)(CHO)\langle{}^{O}_{COO}\rangle Ba + H^2O$ ist anfangs gallertartig amorph, wandelt sich aber nach einiger Zeit in körnige Krystalle um. Chlor (aus $KClO^3$ + HCl) bildet *Chlormethylnoropiansäure*, $C^6HCl(OCH^3)(OH)(CHO)(COOH)$, grosse, glänzende Nadeln, Schmp. 206°. Das Endproduct der Einwirkung von $KClO^3$ + HCl ist Chloranil. — Wird Hemipinsäure (1 Mol.) mit PCl^5 (2 Mol.) behandelt, so entsteht stets *Hemipinsäureanhydrid* (Schmp. 167°). Reducirt man rohes *Opiansäurechlorid* (das von $POCl^3$ befreite Product der Einwirkung von PCl^5 auf Opiansäure) durch Zn + HCl, so entsteht nicht der Opianaldehyd, sondern das isomere *Meconin*. Das bei dieser Gelegenheit dargestellte Barytsalz der *Meconinsäure* [1]) erhielt Verf. nicht als gummiartige Masse, sondern als ein Haufwerk seideglänzender Nädelchen. — N^2O^3 (unter Wasserausschuss) oxydirt die Methylnoropiansäure zu *Oxalsäure*.

AROMATISCHE KETONSÄUREN.

Ludwig Roser [2]) theilt eine neue *Synthese aromatischer Ketonsäuren* mit, welche darin besteht Chloroxalsäureäther auf Benzol bei Gegenwart von Al^2Cl^6 wirken zu lassen. Auf diese Weise gelang z. B. die Synthese der *Benzoylameisensäure* [3]). Auch Toluol und Naphtalin lieferten ähnliche Säuren, und ebenso konnte eine Reaction bei Nitroderivaten der Kohlenwasserstoffe constatirt werden.

Phenylglyoxylsäure (Benzoylameisensäure) wird nach Angaben von C. Th. Thompson [4]) bei directem Nitriren völlig zerstört. Benzoylcyanid dagegen wird grösstentheils in m-Nitrobenzoësäure (Schmp. 141°) übergeführt; es entsteht hierbei zugleich ein öliges

1) Hessert; Jahresber. f. r. Ch. 1879, 360.
2) Berl. Ber. 14, 940.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 413; 1878, 372.
4) Berl. Ber. 14, 1185.

Product, welches beim Verseifen mit conc. Salzsäure *m-Nitrophenylglyoxylsäureamid (m-Nitrobenzoylformamid)* (Schmp. 151—152°)[1] liefert, aus welchem *m-Nitrobenzoylameisensäure* leicht zu gewinnen ist. Am besten lässt sich *Benzoylformamid* nitriren; man trägt die mit KNO^3 gemischte Verbindung in —10° kalte conc. H^2SO^4 ein, giesst die Masse nach beendigter Reaction in Eiswasser, sättigt mit Soda, löst den entstandenen Niederschlag von *m-Nitrobenzoylformamid* in Kalilauge und fällt ihn mit CO^2 wieder aus, worauf man den Körper durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigt. Als Nebenproducte entstehen hierbei m-Nitrobenzoësäure, sowie ein Nitroderivat, welches bei der Reduction eine in schmalen, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirende Verbindung liefert; letztere verhält sich in mancher Hinsicht nicht wie Isatin.

p-Toluylcarbonsäure, CH^3-C^6H^4-CO-COOH, gewann L. Roser[2]) durch Einwirkung von Chloroxalsäureamyläther (s. d.) auf Toluol bei Gegenwart von $AlCl^3$ und Verseifen des entstandenen Aethers mit alkoholischem Kali. Die durch HCl abgeschiedene Säure bildet ein gelbliches, nach dem Trocknen erstarrendes Oel; sie krystallisirt aus Ligroïn in grossen, flachen farblosen Nadeln, ist leicht zersetzlich, erweicht bei 80° und schmilzt gegen 99°. Ba-salz: sehr feine, perlmutterglänzende Nadeln. Ag-salz; in heissem H^2O leicht lösliche, lange Nadeln. $KMnO^4$ oxydirt die Säure zu p-Toluylsäure vom Schmp. 178°; in conc. H^2SO^4 gelöst und mit Benzol versetzt gibt sie eine tiefrothe Färbung. — Mit Fettsäureäthern reagirt Chloroxalsäureamyläther bei Gegenwart von $AlCl^3$ ebenfalls. Mit der Untersuchung der auf diese Weise zu erhaltenden Säuren ist Verf. noch beschäftigt.

Nach Angabe E. Burker's[3]) entsteht aus Benzol und Bernsteinsäureanhydrid bei Gegenwart von $AlCl^3$ *Benzoylpropionsäure*, C^6H^5-CO-C^2H^4-COOH. Perlmutterglänzende Krystalle, unlöslich in kaltem H^2O, löslich in warmem H^2O, Alkohol, Benzol und Aether; Schmp. 116°; bei weiterem Erhitzen tritt Zersetzung ein. Ba-salz: H^2O-freie, weisse Nadeln.

Cinnamylameisensäure[4]) erhielten L. Claisen und A. Claparède[5]) durch Einwirkung von HCl auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Brenztraubensäure: C^6H^5-COH + CH^3-CO-COOH = H^2O + C^6H^5-CH=CH-CO-COOH. Die Salze dieser Säure sind fast alle

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 399.
2) Berl. Ber. **14**, 1750.
3) Bull. soc. chim. **35**, 17.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 388.
5) Berl. Ber. **14**, 2472.

in H^2O schwer oder nicht löslich, ausgenommen die Alkalisalze. Die Säure scheint wenig beständig zu sein. Die Lösungen der Alkalisalze trüben sich schon in der Kälte bei längerem Stehen und nehmen den Geruch nach Benzaldehyd an; wahrscheinlich spaltet sich die Cinnamylameisensäure in Benzaldehyd und Brenztraubensäure.

Phtalsäureanhydrid verbindet sich bei Gegenwart von $AlCl^3$ sehr leicht mit den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe, wenn man ein Gemisch aus etwas gleichen Theilen der Reagentien auf dem Wasserbade erhitzt. Man reinigt das bei langsamem Eintragen in H^2O sich ausscheidende Product durch Auskochen mit H^2O, welches $AlCl^3$ und Phtalsäure aufnimmt, durch Lösen des Rückstandes in NH^3 und Fällen der siedenden, verdünnten Lösung mit HCl. Benzol liefert unter diesen Umständen *o-Benzoylbenzoësäure.* Die Säure zerfällt beim Schmelzen mit Alkali in 2 Mol. Benzoësäure. Eine ganz analoge Spaltung erleiden auch die folgende Säure in der Kalischmelze, während dagegen z. B. Duroylbenzoësäure CO^2 abspaltet und Durol (neben Benzoësäure) liefert. — *p-Toluyl-o-benzoësäure*, $\overset{4}{C}H^3\text{-}C^6H^4\text{-}\overset{1}{C}O\text{-}C^6H^4\text{-}\overset{2}{C}OOH + H^2O$, bildet weisse, harte Krystalle, welche schwer in H^2O, leichter in Alkohol, Aether, Aceton und siedendem Toluol löslich sind. Die bei 100—110° getrocknete Säure schmilzt bei 146°, trotzdem wird sie, wie auch die meisten ihrer in H^2O unlöslichen Salze schon unter siedendem H^2O flüssig; sie ist ohne Zersetzung nicht destillirbar. Die H^2O-freie Säure lässt sich aus Toluol in Nadeln krystallisirt erhalten. Die Salze sind meist mikrokrystallin. Das K-, Na- und Ca-salz sind leicht löslich, das Ba-salz (+ $4H^2O$) schwerlöslich in H^2O. Ausserdem werden noch das Cd- (+ $^1/_2H^2O$), Zn-, Ni-, Cu- (+ $4H^2O$), Pb- und Ag-salz beschrieben. Der *Methyl*äther bildet kurze Prismen (Schmp. 53°), der *Aethyl*äther Blättchen (Schmp. 68 – 69°). Beide Aether sind in Alkohol löslich und destilliren unter partieller Zersetzung. Die in der Kalischmelze der Säure entstehende Benzoësäure und p-Toluylsäure lassen sich durch fractionirte Sublimation oder durch Krystallisation aus H^2O trennen. — *Duroylbenzoësäure,* $C^6H(CH^3)^4\text{-}CO\text{-}C^6H^4\text{-}COOH$, in ähnlicher Weise dargestellt, wird aus Eisessig in Blättern (über 260° schmelzend) erhalten, welche in H^2O nicht, in Alkohol, Aether etc. leicht löslich sind und unter siedendem H^2O nicht schmelzen. Die Salze sind denen der Benzoylbenzoësäure ziemlich ähnlich; sie schmelzen meist beim Erhitzen mit einer zur Lösung unzureichenden Menge H^2O. Beschrieben

werden K-, Na-, NH^4-, Ba- (+ H^2O), Ca- (+ H^2O), Pb-, Ag- und Cu-salz. Die 3 letzteren Salze schmelzen nicht unter Wasser. C. Friedel und J. M. Crafts [1]).

m-Benzoylbenzoësäure, $C^6H^5_CO_C^6H^4_COOH$, erhielt O. Döbner [2]) durch Erhitzen von Benzoësäureanhydrid mit Benzoylchlorid und Chlorzink auf 180—200°. Die rohe Masse wird durch H^2O zersetzt, mit H^2O-dämpfen destillirt, um Benzoësäure zu entfernen und aus dem Rückstande die Ketonsäure durch Kochen mit Wasser ausgezogen. Kleine, farblose Blättchen; Schmp. 160°. Mit Natronkalk erhitzt, liefert die Säure Benzol, mit KOH geschmolzen Benzoësäure. Beim Erhitzen mit P^2O^5 entsteht kein Anthrachinon. O. D. bemerkt schliesslich, dass Seine Säure mit derjenigen Ador's [3]) identisch sei, und dass sich die oben beschriebene Methode allgemein zur *Darstellung der aromatischen Ketonsäuren* eigne.

In Gegenwart von $AlCl^3$ verbindet sich die *o-Benzoylbenzoësäure* mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Bildung von *Diphenylphtalid und dessen Homologen.* Sehr rein und in quantitativer Ausbeute erhält man das nach Verf.'s Angaben bei 115° schmelzende *Diphenylphtalid* [4]) durch Eintragen von $AlCl^3$ in eine Benzollösung des *o-Benzoylbenzoë-Essigsäureanhydrids.* Letztere Verbindung entsteht leicht aus Benzoylbenzoësäure (1 Th.) und Acetanhydrid (2 Th.) bei Wasserbadhitze; sie scheidet sich aus alkoholischer Lösung in grossen, kochsalzähnlichen Krystallen ab. Schmp. 112°. Alkalien führen dieselbe in die beiden bezüglichen Säuren über; bei 200° zerfällt sie in Acetanhydrid und *Benzoylbenzoësäureanhydrid*, $(C^6H^5_CO_C^6H^4_CO)^2O$; Prismen vom Schmp. 120°. — *Phenyltolylphtalid* wird auf ganz ähnliche Weise dargestellt, es ist unzersetzt destillirbar und gibt die Oxanthranolreaction. *Ditolylphtalid* bildet sich als Nebenproduct bei der Darstellung der Toluylbenzoësäure nach Friedel und Crafts. Gibt ebenfalls die Oxanthranolreaction. (Nähere Angaben über die beiden letzteren Phtalide fehlen im Original. — Ref.) H. v. Pechmann [5]).

H. v. Pechmann [6]) setzte Seine Untersuchungen über Verbindungen der *o-Benzoylbenzoësäure* mit *Phenolen* [7]) fort und theilt folgendes hierüber mit: *Benzolresorcinphtaleïn*,

$$C\begin{cases}C^6H^5\\ C^6H^3(OH)^2\\ C^6H^4CO\end{cases}\quad \text{(O–CO-Brücke: } \underset{|______|}{O \quad\quad CO}\text{)}$$

wird

1) Compt. rend. **92**, 833; Bull. soc. chim. **35**, 503.

2) Berl. Ber. **14**, 647.

3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 449.

4) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 431.

5) Berl. Ber. **14**, 1865.

6) Berl. Ber. **14**, 1859.

7) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 436.

ganz analog dem Monooxydiphenylphtalid erhalten; man erhitzt 2 Th. der Ketonsäure mit 1 Th. Resorcin eine Stunde lang auf 195—200° (Zusatz von $SnCl^4$ ist unnöthig). Die Reindarstellung des Phtaleïns ist sehr umständlich; durch Krystallisation aus Chloroform wird es schliesslich in glasglänzenden röthlichen Prismen erhalten. Dieselben enthalten 1 Mol. $CHCl^3$, welches beim Kochen mit H^2O entweicht. Schmp. der bereits einmal geschmolzenen Verbindung 175—176°. Nur in H^2O und Ligroïn schwer, resp. nicht löslich, sonst leicht löslich. Beim Erhitzen mit conc. H^2SO^4 bildet sich Anthrachinon. Alkalien lösen das Phtaleïn mit rothbrauner Farbe ohne Fluorescenz; beim Kochen mit concentrirter Alkalilauge tritt Spaltung in die Componenten (Resorcin und Benzoylbenzoësäure) ein. *Diacetyl*verbindung, $C^{20}H^{12}O^4(C^2H^3O)^2$; wohlausgebildete Prismen, Schmp. 137°. *Dibromid*, $C^{20}H^{12}Br^2O^4$; farblose Krystalle vom Schmp. 219°. Ueberschüssiges Brom führt das Phtaleïn in Tribromresorcin (Schmp. 103°) und Benzoylbenzoësäure über. — Eine ammoniakalische Lösung des Phtaleïns liefert bei der Reduction mit Zn-Staub *Dioxytriphenylmethancarbonsäure* $HC\begin{cases}C^6H^5\\C^6H^3(OH)^2\\C^6H^4.COOH\end{cases}$; glänzende, zusammengewachsene Krystallkörner (Schmp. 184°). Die Verbindung zeigt die Phtalideïnreactionen. *Benzolresorcinphtaleïnanhydrid*, $C^{40}H^{26}O^7$, entsteht reichlich beim Kochen einer Lösung des Phtaleïns (oder der zu dessen Bildung nöthigen Mengen Benzoylbenzoësäure und Resorcin) in 4 Th. Eisessig mit dem gleichen Gewicht conc. H^2SO^4. Schwach grünlich gefärbtes Krystallmehl, unlöslich in den gebräuchlichen Solventien, löslich in heissem Nitrobenzol. Schmp. 285°. Alkalien lösen das Anhydrid langsam, indem sie es in das Phtaleïn zurückverwandeln. *Diacetyl*verbindung; $C^{40}H^{24}O^7(C^2H^3O)^2$; farblose Schuppen (Schmp. 245°). — In den Chloroformmutterlaugen des Phtaleïns ist eine zweite Verbindung enthalten, welche sich auch bei der eben beschriebenen Darstellung des Anhydrids reichlich bildet. Chocoladebraunes, amorphes Pulver, in Alkalien mit rother Farbe und starker, grüner Fluorescenz löslich; wahrscheinlich gehört die fragliche Verbindung zu den sog. »Resorcinäthern«[1]). *Benzolpyrogallolphtaleïn*, $C\begin{cases}C^6H^5\\C^6H^2(OH)^3\\C^6H^4CO\end{cases}$ (mit O-Brücke zwischen C und CO), krystallisirt aus heissem Eisessig in zusammenhängenden, vierseitigen

1) Vergl. Barth und Weidel, Jahresber. f. r. Ch. 1877, 314.

Täfelchen mit 1 Mol. $C^2H^4O^2$, schmilzt bei 189—190° und liefert eine bei 231° schmelzende *Triacetyl*verbindung (feine Nädelchen). *Trioxytriphenylmethancarbonsäure* ist ein besonders in alkalischer Lösung leicht veränderlicher Körper, welcher durch Condensation und nachfolgende Oxydation in ein Oxanthranolderivat übergeführt werden kann.

STYROLGRUPPE.

Phenylacetylen, aus möglichst reinem Aethylbenzol unter Vermittlung des Styroldibromids dargestellt, wird von conc. H^2SO^4 unter Verkohlung völlig zersetzt; H^2SO^4, welche mit $^1/_3$—$^1/_2$ Vol. H^2O verdünnt wurde, bewirkt dagegen Hydratation. Wasser scheidet aus der durch Auflösen von C^6H^5_C≡CH in solcher H^2SO^4 entstandenen tiefbraunen Lösung *Acetophenon* ab (Sdp. 200°; Schmp. 16—17°). C. Friedel und M. Balsohn [1]).

Während *Zimmtalkohol* bei der Reduction durch Na-Amalgam in Gegenwart einer grossen Menge H^2O fast nur β-Phenylpropylalkohol liefert, geht bei Anwendung eines 15-procentigen Amalgams und in Gegenwart möglichst wenig H^2O die Reaction weiter: es entsteht *Styrol* und *Methylalkohol*. Frank Hatton und W. R. Hodgkinson [2]).

Gelegentlich der Darstellung von p-Amidozimmtsäure durch Reduction des p-Nitrozimmtsäureäthers mittelst Sn + HCl erhielt Georg Bender [3]) *p-Amidostyrol* (oder ein Polymeres desselben) in Form einer amorphen, nicht destillirbaren Masse, welche nicht in Alkalien, aber leicht in Säuren löslich ist und ein sehr schwer lösliches Pt-Doppelsalz liefert. — Die Ueberführung der p-Amidozimmtsäure in p-Cumarsäure ist, wie es scheint, nur sehr schwierig zu bewerkstelligen; Verf. erhielt nur einmal eine kleine Menge einer Substanz von der Zusammensetzung der gesuchten Verbindung.

Paul Friedländer und H. Ostermaier [4]) haben eine eingehendere Untersuchung des *Carbostyrils* begonnen. Zur Darstellung des Carbostyrils fanden Verff. nur die Methode von Morgan [5]) geeignet. Man erwärmt o-Nitrozimmtsäureäther mit überschüssigem alkoholischem Schwefelammonium in starkwandigen Flaschen im

---

1) Bull. soc. chim. 35, 54.
2) Ch. Soc. J. 1881, 319.
3) Berl. Ber. 14, 2359.
4) Berl. Ber. 14, 1916.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 419.

Wasserbade. Nach dem Erkalten scheidet sich ein Theil des gleichzeitig entstehenden Oxycarbostyrils als NH^4-salz aus; die alkoholischen Mutterlaugen werden nach dem Verdampfen des Alkohols mit NaOH behandelt und aus der alkalischen Lösung reines Carbostyril durch CO^2 gefällt, während sich der Rest des Oxycarbostyrils erst auf Zusatz von H^2SO^4 abscheidet und durch Umkrystallisiren aus heissem H^2O gereinigt wird. Das reine Carbostyril schmilzt bei 198 – 199° und ist eine schwache Säure; es bildet mit starken Basen Salze, welche schon durch CO^2 wieder zersetzt werden. K- und Na-salz sind in reinem H^2O leicht löslich, werden aber durch Alkalilaugen in silberglänzenden Blättchen gefällt. Das Ba-salz ist in H^2O schwer löslich. Durch Einwirkung von Jodäthyl und Kalilauge auf Carbostyril entsteht *Aethylcarbostyril;* farbloses, mit H^2O-dämpfen flüchtiges Oel, von durchdringendem Geruch; es siedet bei 250° unter partieller Zersetzung, erstarrt in einer Kältemischung, schmilzt aber schon unter 0° wieder. Der Körper ist eine starke Base; Alkalien gegenüber ist derselbe sehr beständig, Mineralsäuren dagegen verwandeln ihn wieder in Carbostyril. — Das *Oxycarbostyril* (s. oben) schmilzt bei 190,5° und sublimirt in feinen Nadeln. In kaltem H^2O fast unlöslich, in heissem H^2O schwer löslich; starke einbasische Säure; zersetzt Carbonate. Die Alkalisalze verhalten sich wie die entsprechenden Carbostyrilsalze; die Salze der Schwermetalle sind in H^2O unlösliche Niederschläge; characteristisch sind das intensiv violettbraune Fe^2O^3- und das ziegelrothe FeO-salz. Beim Erwärmen einer wässrigen Lösung von Oxycarbostyril mit einigen Tropfen HNO^3 tritt intensive Rothfärbung ein. Saure Reductionsmittel führen die Verbindung leicht in Carbostyril über, Na-Amalgam erzeugt ein hochschmelzendes Condensationsproduct. *Aethyloxycarbostyril* wird wie das Aethylcarbostyril dargestellt; es krystallisirt aus einer Mischung von Aether und Ligroïn in langen, dicken Prismen (Schmp. 73°), destillirt fast unzersetzt und ist mit H^2O-dämpfen nicht flüchtig. Basisch. Chlorhydrat sehr zerfliesslich. Saure Reductionsmittel wandeln das Aethyloxycarbostyril direct in Carbostyril (nicht Aethylcarbostyril) um. — $KMnO^4$ in alkalischer Lösung oxydirt Oxycarbostyril zu *o-Nitrobenzoësäure* (Schmp. 147—148°); dagegen liefert Carbostyril unter diesen Bedingungen *Isatin.*

Nach sorgfältigen Bestimmungen von O. Rebuffat[1]) krystallisirt das *Kalk*salz der *Zimmtsäure* mit 3 Mol. H^2O, das *Baryt*salz

1) Gazz. ch. it. **11**, 165.

aber mit 2 Mol. H^2O und nicht mit 1 Mol. H^2O, wie häufig angegeben wird.

Emil Fischer[1]) berichtet über *o-Hydrazinzimmtsäure*. Das durch Diazotirung der o-Amidozimmtsäure[2]) zunächst dargestellte Nitrat der *o-Diazozimmtsäure* bildet fast farblose, ziemlich beständige Krystalle, welche beim Erhitzen heftig verpuffen und erst durch Kochen mit Wasser in *o-Cumarsäure* übergehen. In alkalischer Lösung ist der Diazokörper selbst beim Kochen beständig; in schwefligsauren Alkalien (Natron) löst er sich auf unter Bildung eines *diazosulfonsauren* Salzes, welches durch Zinkstaub und Essigsäure zum entsprechenden *hydrazinsulfonsauren* Salz reducirt wird. Erwärmt man das in gelblichen Krystallen erhaltene Natriumsalz mit HCl, so wird leicht *Hydrazinzimmtsäure* abgespalten, welch letztere, indessen zum Theil sofort in ein *Anhydrid* übergeht. Am besten kocht man das sulfonsaure Salz mit H^2O und HCl kurze Zeit und übersättigt mit Alkali, worauf sich das Anhydrid in bald erstarrenden Oeltröpfchen theilweise ausscheidet; den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether. Das *Hydrazinzimmtsäure-anhydrid*, $C^6H^4\langle{CH=CH-CO \atop N-NH^2}$, bildet feine, weisse Nadeln, schmilzt bei 127° und ist unzersetzt flüchtig; leicht löslich in heissem H^2O, unlöslich in Alkalien. Das Anhydrid reducirt weder alkalische Cu- noch ammoniakalische Silberlösung; $NaNO^2$ in HCl-Lösung führt dasselbe in *Carbostyril* über. Das isomere Anhydrid $C^6H^4\langle{CH=CH-CO \atop NH-NH}$ konnte Verf. bis jetzt noch nicht erhalten. Ob eine Ringbildung in diesem Sinne überhaupt noch möglich ist, soll durch eine Untersuchung der *Aethyl-o-amidozimmtsäure* festgestellt werden. Letztere Säure wird sehr leicht nach dem Verfahren von Griess[3]) durch Kochen von o-Amidozimmtsäure mit Jodäthyl und Alkohol erhalten. Das Gemenge von Amido- und Aethylamidozimmtsäure wird in verdünnter schwefelsaurer Lösung nitrosirt und das ausgeschiedene feste Nitrosamin durch Auflösen in kaltem Alkohol von der Diazoverbindung völlig getrennt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle erhält man gelbliche Blättchen der Verbindung $C^6H^4\langle{CH=CH-COOH \atop N(C^2H^5)(NO)}$, welche bei 149° unter Zersetzung schmelzen. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig

1) Berl. Ber. **14**, 478.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 386.
3) Berl. Ber. **5**, 1038.

in alkoholischer Lösung geht das Nitrosamin theilweise in eine Hydrazinsäure über, welche sehr unbeständig ist und noch nicht rein erhalten wurde.

K. Kraut und G. Merling [1]) fanden, dass die *Atropasäure* bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° 1 Mol. HCl addirt und dabei eine wohl characterisirte *Chlorhydratropasäure* liefert, welche beim Kochen mit Sodalösung hauptsächlich in *Tropasäure* übergeht. Beim Erhitzen auf 140° dagegen wird diese anfangs gebildete Säure wieder theilweise zerstört und es entsteht wahrscheinlich *Tropid* [2]). Mit rauchender Bromwasserstoffsäure verbindet sich Atropasäure zu einer (von der Fittig'schen) verschiedenen *Bromhydratropasäure* [3]), welche mit Alkalicarbonaten Tropasäure, neben kleinen Mengen *Styrol* erzeugt. — Entgegen älteren Beobachtungen [4]) vermag auch die *Zimmtsäure* HCl zu addiren.

Ueber die *isomeren Säuren*, welche aus dem *Cumarin* und den *Aethern der salicyligen Säure* erhalten werden, von W. H. Perkin [5]). Verf. hatte bereits früher [6]) darauf aufmerksam gemacht, dass die aus Cumarin zu erhaltende *α-Methyl-o-oxyphenylacrylsäure* (Schmp. 90°) beim Erhitzen oder durch Kochen mit Salzsäure oder unter dem Einfluss besonders der violetten und ultravioletten Lichtstrahlen in eine isomere bei 178—179° schmelzende β-Säure übergehe. Um Klarheit in dieses Isomerieverhältniss zu bringen, untersuchte Verf. eine grosse Anzahl Derivate der beiden Säuren, besonders hinsichtlich der Identität oder Nichtidentität. — *Identische Derivate* wurden folgende erhalten: *Methyl-o-oxyphenylpropionsäure*, durch Reduction der beiden Acrylsäuren mittelst Na-Amalgam gewonnen, schmilzt bei 92° und ist in heissem H^2O schwer, sehr leicht aber in siedendem Alkohol löslich, weniger löslich in Ligroïn. — Rauchende JH-Säure verwandelt die beiden Säuren in *o-Vinylanisoïl*. — HNO^3 vom spez. Gew. 1,5 führt beide Acrylsäuren in *Methyl-o-oxydinitrophenylacrylsäure* (aus Nadeln bestehenden, orangebraunen Krusten; Schmp. 192—193°) über; ebenso erzeugt überschüssiges Brom nur eine *Methyl-o-oxybromphenyldibrompropionsäure*, $C^6H^3Br(OCH^3)_CHBr_CHBr_COOH$ (knotige Massen, Schmp. 185—188°, unter Zersetzung). Diese Säure spaltet sich beim Kochen mit Na-Acetat in CO^2, HBr und *Dibrom-o-vinylanisoïl*, $C^6H^3Br(OCH^3)_C^2H^2Br$ (zähes Oel); beim Kochen mit Kalilauge

1) Berl. Ber. **14**, 330.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 417.
3) Die Schmp. der Säuren selbst sowie die Schmp. ihrer Amidoderivate stimmen indessen überein.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 415.
5) Ch. Soc. J. 1881, 409.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 424; 425.

tritt Spaltunp in 2HBr und *Methyl-o-oxybromphenylpropiolsäure*, $C^6H^3Br(OCH^3)_C\equiv C_COOH$ (Schmp. 168° unter Zersetzung) ein. Lässt man Brom in theoretischer Menge auf die beiden Acrylsäuren einwirken, so entstehen die Isomeren *α*- und *β-Methyl-o-oxyphenyldibrompropionsäure*. Die *α*-Säure bildet flache Prismen, zersetzt sich langsam bei 100° und schmilzt bei raschem Erhitzen bei ca 156°, die β-Säure zersetzt sich langsam bei 100° und ist in CS^2 und CCl^3H löslicher als die *α*-Säure. Beide Verbindungen liefern aber beim Digeriren mit kalter Kalilauge ein und dieselbe *Methyl-o-oxyphenylbromacrylsäure* (Schmp. 169,5—171°) und beim Kochen mit diesem Reagens dieselbe *Methyl-o-oxyphenylpropiolsäure* (Schmp. 126°). Werden die Methyläther der beiden Methyl-o-oxyphenylacrylsäuren in CS^2-Lösung mit Brom behandelt, so entsteht aus dem Aether der β-Säure neben einem *Dibromid* vom Schmp. 68° auch relativ bedeutende Menge des isomeren, bei 125° schmelzenden Dibromids, welch' letzteres durch Bromaddition aus dem Aether der *α*-Säure fast *ausschliesslich* entsteht. — Die *α-Aethyloxyphenylacrylsäure* welche aus Cumarin, NaOH und Jodäthyl erhalten wird, krystallisirt sehr gut und schmilzt bei 103—104°; beim Erhitzen geht sie in die isomere *β-Säure* (Nadeln vom Schmp. 135°) über, welche aus Aethylsalicylaldehyd, Acetanhydrid und Na-Acetat dargestellt wird. Gegen Brom verhalten sich die Aethyläther dieser Säuren (*α*-Verbindung: Sdp. 290—291°, spez. Gew. 1,84 bei 15°; β-Verbindung: Sdp. 302—304°, spez. Gew. 1,90 bei 15°) wie die Methyläther der Methylsäuren. — *α-Methyloxyphenylcrotonsäure*, aus Propionylcumarin, NaOH und Jodmethyl, krystallisirt monoklin und schmilzt bei 118°, ihr Methyläther siedet bei 274—275° und besitzt die Dichte 1,1112 bei 15°. Die *β-Säure* dagegen (aus Methylsalicylaldehyd und Propionsäureanhydrid) schmilzt bei 107°; ihr Methyläther siedet bei 286° und hat das spez. Gew. 1,1279 bei 15°. Der Unterschied beider Säuren zeigt sich auch im Verhalten gegen viele Reagentien (eine Tabelle ist beigefügt); besonders hervorzuheben ist noch, dass die *α*-Säure durch PCl^5 oder H^2SO^4 in Propioncumarin übergeführt, die β-Säure dagegen durch das erste Reagenz in das Säurechlorid, durch das zweite in ein Polymeres der Säure umgewandelt wird. Trotzdem liefern beide Säuren bei der Reduction mit Na-Amalgam nur eine *Methyl-o-oxyphenylbuttersäure* (Schmp. 55—56°), mit überschüssigem Brom nur eine *Tetrabrom-o-oxyphenylbuttersäure*, $C^6H^2Br^2(OCH^3)_CHBr_CBr(CH^3)_COOH$ (Schmp. gegen 200°) und bei der Behandlung mit rauchender JH-Säure nur ein bei 222—223° siedendes *o-Allylanisoïl* (spez. Gew. 0,989 bei 30°. — Ganz ähnlich

verhalten sich die beiden isomeren *Methyl-o-oxyphenylangelicasäuren*; wir können uns deshalb auf diesen Hinweis beschränken. Die α-Säure schmilzt bei 88°, ihr Methyläther siedet bei 282° und hat das spez. Gew. 1,1044 bei 15°; die β-Säure besitzt den Schmp. 105°, Methyläther: Sdp. 292°, spez. Gew. 1,110 bei 15°, 1,1008 bei 30°. — Zum Vergleiche mit isomeren Verbindungen wurden nach kekannten Methoden weiter dargestellt: β-*Aethyl-o-oxyphenylacrylsäure*; grosse Tafeln oder flache Prismen vom Schmp. 133°. *Methyl-o-oxyphenylacrylsäuremethyläther*; schöne weisse Platten, Schmp. 89°, Sdp. 303°. — Am Schlusse der sehr ausführlichen Abhandlung stellt Verf. die Gründe zusammen, welche Ihn zu der Ansicht drängen, dass die merkwürdige Isomerie der Säuren $C^6H^4(OCH^3)$-C^2H^2-COOH weniger auf einer verschiedenen Structur der Gruppe -C^2H^2- beruhe, sondern vielmehr durch eine physikalische Verschiedenheit bedingt werde, und zwar in dem Sinne, dass in den α-Verbindungen die Atome resp. Atomgruppen räumlich weiter von einander entfernt seien als in den β-Verbindungen, was sich namentlich an der Unbeständigkeit, der geringeren Dichte und den optischen Eigenschaften der α-Derivate im Vergleich zu den β-Derivaten zeige. Aehnliche Verhältnisse vermuthet Verf. auch zwischen Maleïn- und Fumarsäure, Citracon- und Mesaconsäure, vielen Kohlehydraten u. a. m. — Viele der soeben beschriebenen Verbindungen krystallisiren sehr gut; es werden eine ganze Reihe krystallographische Beschreibungen (nach L. Fletcher) mitgetheilt.

R. Gnehm [1]) versuchte *Cumarin* durch Behandlung mit NH^3 unter den verschiedensten Umständen in *Carbostyril* überzuführen, indessen ohne Erfolg. Das Cumarin war aus Salicylaldehyd bereitet worden. Ein Gemisch aus 20 gr Salicylaldehyd, 50 gr Acetanhydrid und 250 gr Natriumacetat wurde ca 10 Minuten lang auf 140° erhitzt, die Masse nach dem Erkalten mit H^2O versetzt und das abgeschiedene Oel gewaschen und destillirt. Ausbeute 9 gr Cumarin. — Ebenso verliefen Versuche die *Cumarsäure* durch Einwirkung von NH^3 oder $ZnCl^2$-NH^3 in *o-Amidozimmtsäure* umzuwandeln völlig resultatlos.

E. Posen [2]) beschreibt einige Derivate des *Umbelliferons*. Erwärmt man Acetumbelliferon [3]) mit verdünnter Kalilauge auf 50°, so fällt auf Zusatz von Salzsäure Umbelliferon aus, welches

1) Berl. Ber. 14, 262. Referat.
2) Berl. Ber. 14, 2744.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 421.

nach dem Umkrystallisiren aus H^2O bei 224° schmilzt. Erwärmt man dagegen die Acetverbindung mit starker Kalilauge, so entsteht neben harzartigen Producten *Umbellsäure*, $C^6H^3(OH)^2\text{-}CH{=}CH\text{-}COOH$, welche in warmem H^2O und Alkohol löslich ist, aber daraus nicht deutlich krystallisirt erhalten werden kann. In Aether, Benzol und Ligroïn ist die Säure unlöslich; sie verharzt leicht. Ihre Salze zersetzen sich beim Trocknen an der Luft; das Ag-salz gibt beim Kochen in ammoniakalischer Lösung einen Ag-Spiegel. — *Tribromumbelliferon*, $C^6Br^3(OH)\langle{}^{CH=CH-CO}_{O}$, fällt beim Versetzen einer wässrigen Umbelliferonlösung mit Bromwasser sofort aus und krystallisirt aus heissem Weingeist in kleinen, weissen Krystallen (Schmp. 194°). — *Trinitroumbelliferon* schiesst aus Benzol in gelben Nadeln mit 1 Mol. C^6H^6 an, welche ihr Benzol theilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur, vollständig aber erst bei 100° verlieren. Schmp. 216°. Das Tribrom- und das Trinitroderivat zersetzen sich in alkalischer Lösung, ersteres schon bei Zimmertemperatur.

INDIGOGRUPPE.

Ueber die Verbindungen der *Indigo*gruppe. Adolf Baeyer[1]). Conc. H^2SO^4 verwandelt o-Nitrophenylpropiolsäureäther schon in der Kälte in den isomeren *Isatogensäure*äther. Gelbe Nadeln vom Schmp. 115°. Die freie Isatogensäure, $C^6H^4\langle{}^{C(O^2)C\text{-}COOH}_{N}$, ist sehr leicht zersetzlich und lässt sich nicht isoliren. Giesst man die Lösung von freier o-Nitrophenylpropiolsäure in conc. H^2SO^4, welche offenbar Isatogensäure enthält, in H^2O aus, so findet man nach einiger Zeit reichliche Mengen von *Isatin* darin vor. — Versetzt man die Lösung von Propiolsäure in H^2SO^4 mit $FeSO^4$ so tritt CO^2-Entwicklung ein, und auf Zusatz von H^2O scheidet sich ein neuer Farbstoff, *Indoïn*, $C^{32}H^{20}N^4O^5$, in dunkelblauen Flocken aus. Der Farbstoff ist dem Indigo sehr ähnlich; er löst sich aber in der Kälte in conc. H^2SO^4 mit blauer Farbe und liefert beim Erhitzen nur schwierig eine Sulfosäure. In Anilin und schwefliger Säure ist der Farbstoff ebenfalls löslich. — Isatogensäureäther geht

1) Berl. Ber. **14**, 1741.

durch Reductionsmittel in *Indoxylsäureäther*, $C^{11}H^{11}NO^{3}$, über, welcher direct auch aus dem Propiolsäureäther durch Einwirkung von Schwefelammonium erhalten wird. Der Aether bildet farblose, dicke Prismen (Schmp. 120 - 121°), liefert eine in weissen Nadeln krystallisirende *Acetylverbindung* (Schmp. 138°) und gibt bei der Behandlung mit KOH und $C^{2}H^{5}J$ *Aethylindoxylsäureäther* (grosse, farblose Krystalle vom Schmp. 98°). Durch saure Oxydationsmittel wird der Indoxylsäureäther in ein isatydähnliches Condensationsproduct $C^{22}H^{20}N^{2}O^{6}$ übergeführt, auf dem Wasserbade mit conc. $H^{2}SO^{4}$ erwärmt geht er quantitativ in *Indigosulfosäure* über. Die durch Verseifen des Aethers mittelst schmelzenden Aetznatrons erhaltene *Indoxylsäure* bildet einen weissen, krystallinen, in trocknem Zustande beständigen Niederschlag, welcher in $H^{2}O$ schwer löslich ist, bei 122—123° unter starker Gasentwicklung schmilzt und bei der Oxydation in alkalischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft oder bei Einwirkung saurer Oxydationsmittel glatt *Indigblau* liefert. *Aethylindoxylsäure*, aus dem Aether durch Verseifen mit Barytwasser erhalten, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen (Schmp. 160°). In alkalischer Lösung wird die Substand *nicht* zu Indigo oxydirt, wohl aber in saurer Lösung (durch $FeCl^{3}$), wobei zunächst Aethyl abgespalten wird. Gegen $N^{2}O^{3}$ verhält sich die Aethylindoxylsäure genau wie das Oxindol und liefert damit die in grossen, platten, goldgelben Nadeln krystallisirende *Nitrosoäthylindoxylsäure;* das durch Reduction aus dieser entstehende Amidoderivat wird durch $FeCl^{3}+HCl$ zu *Isatin* oxydirt. — Erhitzt man Indoxylsäure bis zum Schmelzen oder kocht man dieselbe mit $H^{2}O$, so spaltet sie sich in CO^{2} und das mit $H^{2}O$-dämpfen nicht flüchtige *Indoxyl,* welche sowohl schwach basische als auch schwach saure Eigenschaften besitzt. Die alkalische Lösung des Indoxyls scheidet in Berührung mit der Luft reichlich Indigblau ab; $FeCl^{3}$ $+HCl$ oxydiren ebenfalls zu Indigblau. In conc. $H^{2}SO^{4}$ oder HCl gelöst ist das Indoxyl ziemlich beständig, verdünnte HCl wandelt es in einen amorphen rothen Körper um. Eine Lösung von Indoxyl oder Indoxylsäure in conc. $H^{2}SO^{4}$ gibt beim Zusammenbringen mit o-Nitrophenylpropiolsäure sofort und schon in der Kälte *Indoïn;* eine Lösung jener Körper dagegen in $Na^{2}CO^{3}$ liefert auf Zusatz von Propiolsäure *Indigblau.* Versetzt man eine alkoholische Lösung von Indoxyl und Isatin mit $NaCO^{3}$, so scheidet sich *Indirubin* in braunrothen, metallglänzenden Nadeln ab. Bromisatin gibt einen dem Indirubin ganz ähnlichen Körper $C^{16}H^{9}BrN^{2}O^{3}$. *Aethylindoxyl,* durch Schmelzen der Aethylindoxylsäure gewonnen, stellt ein farb-

loses mit H^2O-dämpfen flüchtiges Oel dar, welches einen indolartigen Geruch besitzt und einen mit HCl befeuchteten Fichtenspahn braunroth färbt. Pikrinsäureverbindung: braune Nadeln; Nitrosoderivat: gelbe Nadeln. Aethylindoxyl liefert unter denselben Bedingungen wie Aethylindoxylsäure Isatin und Indigblau. — Behandelt man nach Baumann's Methode eine concentrirte Lösung von Indoxyl mit $K^2S^2O^7$, so entsteht *indoxylschwefelsaures Kalium*, welches mit der von Baumann und Brieger [1]) beschriebenen Verbindung aus Harnindican identisch ist. Das aus der natürlichen Indoxylschwefelsäure durch Erhitzen mit HCl erhaltene Indoxyl zeigt alle Reactionen der synthetisch dargestellten Verbindung. — Für die beschriebenen Verbindungen stellt A. B. folgende Formeln auf:

$$C^6H^4{<}^{C(OH)\text{–}CH\text{–}COOH}_{N}$$

Indoxylsäure

$$C^6H^4{<}^{C(OC^2H^5)\text{–}CH\text{–}COOH}_{N}$$

Aethylindoxylsäure

$$C^6H^4{<}^{C(OH)\text{–}CH^3}_{N}$$

Indoxyl

$$C^6H^4{<}^{C(OC^2H^5)\text{–}CH^3}_{N}$$

Aethylindoxyl

$$C^6H^4{<}^{C(OC^2H^5)\text{–}CH(NO)}_{N}$$

Nitrosoäthylindoxyl.

O. R. Jackson [2]) hat das *Methylketol* [3]) näher untersucht und festgestellt, dass dasselbe eine *secundäre* Base und sehr wahrscheinlich ein Homologes des Indols ist. Die Darstellung des Körpers wird nochmals ausführlicher beschrieben (Ausbeute 15 °/₀ vom Benzylmethylketon) und die Eigenschaften desselben angeführt. Acetanhydrid (unter Zusatz von Na-Acetat) greift die Verbindung nur schwierig an. *Acetylmethylketol* krystallisirt aus heissem Benzol in farblosen Nadeln vom Schmp. 195–196°, welche in H^2O wenig und in Alkohol leicht löslich sind. — Für das Methylketol stellt Verf. nunmehr die Formel $C^6H^4{<}^{CH{=}C\text{–}CH^3}_{NH}$ auf. Die Bromadditionsproducte sowohl des Methylketols als auch seiner Acetylverbindung sind sehr unbeständig. — *Hydromethylketol*, $C^6H^4{<}^{CH^2\text{–}CH\text{–}CH^3}_{NH}$, bildet sich bei der Reduction des Methylketols mittelst Sn+HCl. Nach dem Uebersättigen mit NaOH, treibt man

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 411.
2) Berl. Ber. 14, 879.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 446.

die neue Base mit H^2O-dämpfen über. Farbloses, schweres Oel von stechendem, characteristischem Geruch und stark basischen Eigenschaften. Pt-doppelsalz: compacte, orangegelbe Nadeln; wasserfrei. *Acetyl*verbindung: schneeweisse, concentrisch gruppirte Nadeln (Schmp. 55—56°), leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von H^2O. — *Nitrosohydromethylketol*, $C^6H^4\begin{cases}CH^2\text{-}CH\text{-}CH^3\\N(NO)\end{cases}$, krystallisirt aus Ligroïn in compakten, gelben Krystallen vom Schmp. 54—55°, zeigt die Liebermann'sche Farbreaction und wird durch Sn + HCl zu Hydromethylketol und NH^3 reducirt. — Alkalische $KMnO^4$-Lösung oxydirt das Acetylmethylketol zu *Acetyl-o-amidobenzoësäure* (Schmp. 179—180°), welche mit der von Bedson und King[1]) aus Acet-o-toluid dargestellten Säure identisch ist. Bromwasser führt dieselbe in *Monobromacetyl-o-amidobenzoësäure* (weisse Nadeln; Schmp. 214—215°) über; PCl^5 reagirt unter Bildung einer in gelblichen Nadeln krystallisirenden *Säure* $C^6H^4\begin{cases}COOH\\NH\text{-}CO\text{-}CHCl^2\end{cases}$ (Schmp. 173°; spaltet beim Erhitzen mit HCl auf 160° Anthranilsäure ab) und eines, unter besondern Umständen zu erhaltenden, in Warzen krystallisirenden Productes $C^9H^8ClNO^3$, welches beim Erhitzen zusammenbackt und gegen 200° sich zersetzt ohne völlig zu schmelzen. Durch Umkrystallisiren dieser Verbindung ($C^9H^8ClNO^3$) aus H^2O erhält man Acetyl-o-amidobenzoësäure und die soeben beschriebene zweifach gechlorte Säure; die fragliche Substanz scheint also ein krystallisirendes Gemisch dieser beiden Säuren zu sein.

Nach einem weiteren Patente A. Baeyer's[2]) wird *Indigo*, dessen homologe Substitutionsproducte durch Auflösen von o-Nitrophenylpropiolsäure (resp. deren Homologen und Substitutionsproducten) in conc. H^2SO^4 und Versetzen mit $FeSO^4$ dargestellt. Auch der aus o-Nitrozimmtsäure durch Einwirkung von conc. H^2SO^4 entstehende blaue Farbstoff[3]) ist patentirt worden.

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 351.

2) Berl. Ber. **14**, 125; D. R.P. 12601 vom 18. Juni 1880.

3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 390.

TERPENE UND CAMPHER.

Ueber die Umwandlungen des linksdrehenden *Terpens* aus dem französischen Terpentinöl vermittelst Hydratation und Dehydratation. Ausführliche Abhandlung von F. Flavitzky [1]).

Ueber den *Chiosterpentin* theilt Wefers Bettinck [2]) Einiges, die Unterscheidung von andern Terpentinen betreffend, mit.

Adolph Renard [3]) erhielt durch wiederholtes fractionirtes Destilliren der Harzessenz (von der Destillation des Colophoniums herrührend und zuvor durch Soda von Säuren, besonders Butter- und Baldriansäure befreit) folgende Körper: 1) *Hepten* [4]), C^7H^{14}, Sdp. 103—106°. 2) In der Fraction um 150° wurde die Anwesenheit eines dem gewöhnlichen sehr ähnlichen Terebentens $C^{10}H^{16}$ und zweier Kohlenwasserstoffe $C^{10}H^{18}$ constatirt, von denen der eine durch H^2SO^4 polymerisirt wird, der andere nicht. 3) Aus der Fraction 169—173° wurden zwei Kohlenwasserstoffe $C^{10}H^{16}$ »carbures térébeniques«, von denen ebenfalls der eine durch H^2SO^4 polymerisirt wird; der andere wird nicht angegriffen. Diese Fraction soll kein Cymol enthalten (vergl Kelbe); dasselbe soll erst durch die Einwirkung der H^2SO^4 aus dem Terebenten $C^{10}H^{16}$ durch Abgabe von H^2 und darauffolgende Sulfurirung entstehen. 4) Fraction 106—150° enthält 2 Kohlenwasserstoffe C^8H^{14} und C^9H^{16} (Sdp. ca 130° resp. 140°), welche sich durch ihr Verhalten gegen H^2SO^4 unterscheiden, wodurch nur der eine Kohlenwasserstoff polymerisirt wird. — Wie man sieht weichen die Angaben Verf.'s in vielen Beziehungen von Kelbe's [5]) und Armstrong-Tilden's [5]) Beobachtungen ab.

L. Valente [6]) theilt mit, dass das ätherische Oel aus den Hanfblättern [7]) die der Formel $C^{15}H^{24}$ entsprechende Dampfdichte und ein Rotationsvermögen $[\alpha]_D = -10{,}81$ besitze. Aus dem ätherischen Oel des indischen Hanfs liess sich derselbe Kohlenwasserstoff isoliren.

Krystallographisch-optische Untersuchungen über *Campherderivate*. V. L. v. Zepharovich [8]). (Mono- und Bibromcampher,

1) Mel. phys. chim. **11,** 215; Jahresb. f. r. Ch. 1879, 215.
2) Arch. Pharm. [3] **19,** 149; nach Journ. Pharm. d'Anvers 1881, 96.
3) Bull. soc. chim. **36,** 215.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 145.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 541.
6) Gazz. ch. it. **11,** 196.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 121.
8) Wien. Anz. 1880, 127.

Camphocarbonsäure und -Chlorid, Derivat $C^9H^{12}O^6$, Mono- und Dinitroheptylsäure).

R. Schiff [1]) versuchte vergeblich das *Phenol* $C^{10}H^{14}O$ (aus Campher und $ZnCl^2$ [2])) durch fractionirte Destillation einer grösseren Menge desselben (ca 170 gr) rein zu erhalten.

Wie mit Salz-, Salpeter- und schwefliger Säure bildet *Campher* auch mit Alkohol flüssige Verbindungen von schwankender Zusammensetzung. Ueberschüssiger Campher schmilzt auf Weingeist, wenn dessen Alkoholgehalt zwischen 35 und 65 % liegt. M. Ballo [3]).

Robert Schiff [4]) bespricht das Verhalten [5]) der Bromatome im *Mono-* und *Bibromcampher* sowie im *Bromnitrocampher* gegen nascirenden H und alkoholisches KOH und zeigt, dass die bezüglichen Reactionen durch die Annahme einer -OBr-Gruppe eine einfache Erklärung finden. Im Widerspruch damit steht nur das Verhalten der Bromatome im Bibromcampher; obwohl nur ein O-Atom vorhanden ist, reagiren beide Br doch völlig gleich. Nichts destoweniger glaubt Verf. die Formel $C^8H^{14}<\begin{matrix}C-OH\\ \| \\ CH\end{matrix}$ für den Campher aufrecht erhalten zu müssen. — Die in allen Lehrbüchern sich findende Angabe, dass der Bibromcampher von Swarts bei 114,5° schmelze, ist unrichtig; diese Verbindung schmilzt genau bei 57° und ist demnach *kein* Isomeres des gewöhnlichen Bibromcamphers.

Cyancampher [6]) zerfällt beim Erhitzen mit HCl auf 100° in NH^3, CO^2 und Campher; die beiden letzteren sind Spaltungsproducte der bei der Reactionstemperatur nicht beständigen Camphercarbonsäure. Die weingeistige Lösung des Cyancamphers zersetzt sich bei längerem Stehen; sie wird gelb, entwickelt Blausäure und enthält die Berthelot'sche *Camphinsäure*, $C^{10}H^{16}O^2$. Chromsäuregemisch oder $KMnO^4$ in neutraler oder alkalischer Lösung oxydiren den Cyancampher zu *Camphersäure* (Schmp. 174—175°). A. Haller [7]).

Brom wirkt auf eine kalte, wässrige Lösung von *Nitrocampherkalium* ein unter Bildung eines in Alkalien und Säuren unlöslichen, aus Alkohol in Nadeln (Schmp. 94—95°) krystallisirenden Körpers, $C^{30}H^{43}N^3Br^2O^{14}$(= $2[C^{10}H^{14}(NO^2)(OBr)] + C^{10}H^{15}O(NO^2) + O^5$). Alkoholisches Kali verwandelt diese Substanz wieder in Nitrocampher

1) Gazz. ch. it. **11**, 532.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 401.
3) Berl. Ber. **14**, 334.
4) Berl. Ber. **14**, 1377; Gazz. ch. it. **11**, 178.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 400; 401.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 388.
7) Compt. rend. **93**, 72.

zurück. In Toluol gelöst und mit Na gekocht, entstehen Nitrocamphernatrium, welches sich ausscheidet und Bromnitrocampher (Schmp. 104—105°), der in Lösung bleibt; zugleich entwickeln sich Gase. — Chlor bildet ganz analog den Körper $C^{30}H^{43}N^3Cl^2O^{11}$ (Schmp. 110°). R. Schiff[1]). — (Auf die verwickelten Erklärungen bezüglich der näheren Zusammensetzung dieser beiden Derivate kann hier nicht eingegangen werden. — Ref.)

Nach R. Schiff[2]) wird bei der Destillation einer sauren Amidocampherlösung im H^2O-Dampfstrom unter noch unbekannten wechselnden Bedingungen bald die Base $C^{10}H^{15}N$ oder $C^8H^{14}{<}\begin{smallmatrix}C\\ \|\\ C\end{smallmatrix}{>}NH$ [3]), bald eine mit Amidocampher isomere Base $C^{10}H^{17}N$ oder $OC^8H^{14}{<}\begin{smallmatrix}C.OH\\ \|\\ C.NH^2\end{smallmatrix}$ erhalten. Beim Behandeln des Chlorhydrates der Base $C^{10}H^{15}N$ oder $C^{10}H^{17}NO$ mit KNO^2 in eiskalter Lösung entsteht *Diazocampher*, $C^8H^{14}{<}\begin{smallmatrix}C.O\\ \|\\ C.N\end{smallmatrix}{>}N$; grosse, gelbe Tafeln (aus Aether). Schmp. 73—74°. Beim Erhitzen auf 140° geht der Diazokörper in *Dehydrocampher*, $C^8H^{14}{<}\begin{smallmatrix}C\\ \|\\ C\end{smallmatrix}{>}O$, über; weisse, krystalline, mit Wasserdämpfen flüchtige Masse vom Schmp. 160°. — Reines *Carvol* siedet bei 226,5° (b = 754 mm) und besitzt die Zusammensetzung $C^{10}H^{14}O$ und nicht $C^{10}H^{16}O$, wie jüngst von anderen Autoren vermuthet wurde.

J. Kachler und F. V. Spitzer[4]) erhielten durch Einwirkung von Na auf eine Lösung von *Borneol* in hochsiedendem Benzol (110—150°) *Borneolnatrium*, $C^{10}H^{17}NaO$, in farblosen, sechsseitigen Blättchen. In Berührung mit H^2O oder beim Aufbewahren zersetzt sich die Verbindung ähnlich wie alle Alkoholate, mit CO^2 bei ca 130° in Benzollösung (bei 110—150° siedend) behandelt liefert sie *borneolkohlensaures* Natrium, $C^{11}H^{17}NaO^3$, eine fein krystalline Salzmasse, welche sich in Berührung mit H^2O oder Säuren leicht unter Abscheidung von Borneol zersetzt. Die Bildung und Eigenschaften dieses Salzes entsprechen vollkommen der Entstehung und dem Verhalten der äthylkohlensauren Salze. — Ueber die *Campherkohlensäure* ist bereits [5]) kurz berichtet worden. Ihre Formel ist

1) Gazz. ch. it. **11**, 21.
2) Berl. Ber. **14**, 1375; Gazz. ch. it. **11**, 171.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 401.
4) Wien. Anz. 1881, 84; Wien. Monatsh. 2, 233.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 403.

$C^{22}H^{32}O^{6}$; es können 1 oder 2 H-Atome durch Metall ersetzt werden. Acetylchlorid entzieht $2H^{2}O$ und bildet eine krystallisirte, bei 195—196° schmelzende, in $H^{2}O$ unlösliche Verbindung, $C^{22}H^{28}O^{4}$. $P^{2}O^{5}$ entzieht nur 1 Mol. $H^{2}O$; es entsteht eine krystalline Substanz $C^{22}H^{30}O^{5}$ (Schmp. 265°) in welcher nur noch 1 Atom H durch Metall ersetzbar ist und welcher durch Acetylchlorid ein weiteres Mol. $H^{2}O$ entzogen wird, wodurch die bei 195—196° schmelzende Verbindung entsteht. — Das Campherkohlensäurechlorid schmilzt bei 45—45,5°. — Es ist ferner den Verff. gelungen, die Campherkohlensäure unter Vermeidung einer Borneolbildung aus dem Bibromcampher durch Behandlung mit Na und CO^{2} darzustellen.

Hugo Schrötter [1]) hat durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Borneol den *Essigsäureborneoläther* dargestellt und denselben der Oxydation mittelst CrO^{3} in Eisessiglösung unterworfen. Neben CO^{2} und Campher entstand ein neues bei 96° schmelzendes, bei 273,5° siedendes, prismatisch krystallines Product, $C^{12}H^{18}O^{3}$. Diese Substanz ist der Essigsäureäther eines leicht sublimirbaren, bei 248—249° schmelzenden Körpers $C^{10}H^{16}O^{2}$. Letztere Verbindung kann als Borneol angesehen werden in welchem H^{2} durch O, oder als ein Isocampher in welchem H durch OH vertreten ist; jedenfalls enthält sie nur ein Hydroxyl. PCl^{5} scheint den Körper $C^{10}H^{16}O^{2}$ in ein Bichlorid. $C^{10}H^{14}Cl^{2}$, überzuführen; HNO^{3} oxydirt denselben zu Camphansäure oder Oxycamphersäureanhydrid, $C^{10}H^{14}O^{4}$.

Menthol (Pfeffermünzcampher) liefert bei der Oxydation mittelst Chromsäuremischung in geschlossenen Röhren oder in Eisessiglösung als einziges Product ein bei 204—205° siedendes Oel von der Zusammensetzung $C^{10}H^{18}O$. Erwärmt man Menthol mit dem fünffachen Volumen rauchender HNO^{3} so entsteht unter heftiger Reaction ein gelbgrünes, flüssiges, sehr explosives *Nitroproduct;* die entsprechende *Amidoverbindung*, $C^{10}H^{19}NO^{2}$, ist ein gelbliches, bei 185—190² siedendes Oel. Erhitzt man Menthol mit dem zwanzigfachen Volumen HNO^{3}, so entsteht eine krystallisirende, bei 96,5° schmelzende *Säure* $[(C^{5}H^{8}O^{4})^{2} + H^{2}O]$, welche möglicherweise normale *Pyroweinsäure* (Schmp. 97°) sein kann. Das aus dem Menthol durch Einwirkung von Br in Eisessig- oder Chloroformlösung entstehende *Bromid*, $C^{10}H^{19}Br$, stellt ein nicht unzersetzt destillirbares Oel dar. — *Menthen* entsteht durch Einwirkung von $ZnCl^{2}$ auf Menthol; es siedet bei 162—167° und liefert bei der Behandlung mit rauchender HNO^{3} ebenfalls den Körper $[(C^{5}H^{8}O^{4})^{2}$

1) Wien. Anz. 1881, 72; Wien. Monatsh. 2, 224.

+ H^2O]. — Das Pfeffermünzöl ist eine Auflösung von Menthol in einem Oele, welches wahrscheinlich mit dem Oxydationsproduct $C^{10}H^{18}O$ aus Menthol (s. oben) identisch ist M. Moriya[1]).

Den als Nebenproduct bei der Einwirkung von Cyangas auf das Reactionsproduct aus Na und Campher neben Cyancampher entstehenden Körper $C^{11}H^{19}NO^2$ hat A. Haller[2]) näher untersucht. Er betrachtet die Verbindung als *Cyansäureäther des Borneols.* Durch Einwirkung von Cyangas auf Borneolnatrium kann der Aether ebenfalls dargestellt werden. Aus siedendem H^2O scheidet sich der Körper in seideglänzenden Nadeln aus, aus Alkohol erhält man weisse, harte, monokline Krystalle mit hemiëdrischen Flächen. Unlöslich in kaltem H^2O; Schmp. 115°; leicht sublimirbar. Die weingeistige Lösung dreht rechts ($[\alpha]_D$ = 22° 10′ bis 33° 39′). KOH zersetzt den Aether beim Schmelzen in Camphol, CO^2 und NH^3; alkoholische Kalilauge spaltet KOCN ab, und beim Erhitzen für sich auf 200—210° liefert die Verbindung Borneol und Cyansäure.

Bezüglich der Fortsetzung der von J. Kachler[3]) angeregten Discussion über die *Oxydationsproducte des Camphers* sei auf eine Abhandlung M. Ballo's[4]) verwiesen. Verf. hält es noch nicht für sicher erwiesen, dass J. K.'s Hydroxycamphoronsäure überhaupt eine neue Säure und verschieden von Adipinsäure sei. Ebenso sei aber auch die Möglichkeit vorhanden, dass sowohl Hydroxycamphoronsäure als auch Adipinsäure bei der Oxydation des Camphers mittelst CrO^3 entstehen, um so mehr, da ein stets gleicher Verlauf dieses Prozesses bei einem Körper wie Campher kaum oder nur schwer hervorgerufen werden könne.

Auf eine Abhandlung von E. J. Maumené[5]) »Deux faits relatifs au décilène (essence de térébenthine)« sei verwiesen.

PYRIDIN- UND CHINOLINGRUPPE.

Durch möglichst langsame trockne Destillation von Salmiak mit Glycerin erhielt A. Étard[6]) eine Base welche Er erst für *Hydroxypicolin*, $C^5H^4N\langle^{CH^2OH}_{H^2}$, ansprach. In einer zweiten Abhandlung[7]) präcisirt Verf. Seine Angaben dahin, dass die in Rede stehende

1) Ch. Soc. J. 1881, 77.
2) Compt. rend. **92**, 1511.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 192.
4) Berl. Ber. **14**, 333.
5) Compt. rend. **92**, 77.
6) Compt. rend. **92**, 460.
7) Compt. rend. **92**, 795.

Base, für welche der Name *Glycolin* vorgeschlagen wird, die Zusammensetzung $C^6H^{10}N^2$ besitze. Die Constitution der Verbindung st nicht bekannt. (Vergl. auch bei *Glycerin.)*

In den niedrig siedenden Fractionen des *rohen Chinolins* konnte Oechsner de Coninck [1]) kleine Mengen von *Methylamin* (aus der hauptsächlich aus H^2O bestehenden Fraction 80—110°) nachweisen. Ein *Lutidin* (Chlorhydrat: sehr zerfliessliche Blätter; Pt-salz: feine, gelbe Plättchen) fand sich in der Fraction 110—130°, während die bei 130—160° siedenden Antheile das *Lutidin* Anderson's (Sdp. 165°) enthielten. Wird dieses Lutidin mittelst $KMnO^4$ in der Kälte oxydirt so entsteht Laiblin's [2]) *Nicotinsäure* (Schmp. 230—231°). Verf. betrachtet daher das fragliche Lutidin als *Aethylpyridin.* — Die neben den Pyridinbasen in sehr kleinen Mengen auftretenden neutralen Körper wurden durch Ausschütteln der stark mit HCl angesäuerten Lösung jener Basen gewonnen. Isolirt konnte nur eine bei 124—125° siedende, leicht bewegliche Flüssigkeit erhalten werden; dieselbe erwies sich als *Amylacetat.* Die übrigen Fractionen enthielten nur wenige Tropfen, welche zu einer Untersuchung nicht ausreichten.

Physiologische Wirkungen des *Thiotetrapyridins* [3]) und des *Isodipyridins* [4]). A. Vulpian [5]).

Zur Kenntniss des *Cotarnins.* E. v. Gerichten [6]). Bekanntlich war es Verf. gelungen in dem Oxydationsproducte des Cotarnins, der Apophyllensäure, ein Pyridinderivat zu erkennen [7]). Vom *Monobromtarconin* Wright's ausgehend, hat Verf. nun eine grosse Anzahl von Derivaten dargestellt und untersucht; dieselben liefern alle, wie auch das Bromtarconin selbst, bei der Destillation mit Natronkalk Pyridin. *Monobromtarconin* entsteht beim Erhitzen von Monobromcotarnindibromidbromhydrat (aus salzsaurem Cotarnin und Bromwasser) auf 170—185° bis die ganze Masse geschmolzen ist. Durch Auskochen mit H^2O und Entfärben mit Thierkohle gewinnt man aus der Schmelze das Bromhydrat des Monobromtarconins in langen Nadeln. Man zerlegt das Salz durch Na^2CO^3 und erhält das Bromtarconin schliesslich in orangerothen Nadeln von der Formel $C^{11}H^8BrNO^3 + 2H^2O$. Die Angaben Wright's bezüglich der Eigenschaften der Base fand E. v. G. bestätigt. Erhitzt man freies Bromtarconin mit wenig conc. HCl auf 120—130°,

1) Compt. rend. **92**, 413.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 468.
3) Compt. rend. **92**, 165.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 545.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 520.
6) Berl. Ber. **14**, 310.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 531; 532.

so entsteht unter Chlor- resp. Brommethylabspaltung das in gelben Nadeln krystallisirende Chlorhydrat des *Nartins*, $C^{20}H^{16}N^2O^6 \cdot 2HCl$. Dieses Salz verliert beim Umkrystallisiren aus H^2O HCl und liefert dabei das basische Salz $C^{20}H^{16}N^2O^6 \cdot HCl$, welches indessen leicht weiter HCl verliert. Durch Zerlegen des Chlorhydrats mittelst Na^2CO^3 oder Na-Acetat erhält man das freie Nartin in Form eines feinen, orangerothen Niederschlags, welcher sich allmählich in lange, orangerothe Nadeln verwandelt. Das Nartins reducirt $AgNO^3$, zersetzt sich ohne zu schmelzen schon unter 200°, liefert bei der Destillation mit Natronkalk oder Zinkstaub Pyridin, wird durch $KMnO^4$ zu einer über 250° schmelzenden Carbonsäure des Pyridins oxydirt und löst sich in conc. H^2SO^4 mit gelber Farbe, welche beim Erhitzen in prachtvolles Fuchsinroth übergeht. — Erhitzt man Bromtarconin mit H^2O auf 150—160° so entstehen unter CO^2-Entwicklung die Bromhydrate zweier bromfreien Basen, nämlich des *Cupronins*, $C^{21}H^{18}N^2O^6$, (Bromhydrat: in Wasser schwer lösliche, kupferglänzende Nadeln) und des *Tarnins*, $C^{10}H^9NO^3$. Letztere Base, deren Bromhydrat gelbe, in H^2O leicht lösliche Nadeln bildet, zeigt in ihrem Aussehen grosse Aehnlichkeit mit dem Bromtarconin; sie krystallisirt in orangerothen, seideglänzenden, wasserhaltigen Nadeln und löst sich in conc. H^2SO^4 zunächst farblos und erst beim Erhitzen mit braunrother Farbe, während Cuprin sich in conc. H^2SO^4 rasch mit prachtvoll fuchsinrother Farbe löst. — Im weitern Verlauf Seiner Untersuchungen [1]) kommt Verf. zu dem Schlusse, dass die *Apophyllensäure* nicht, wie früher angenommen, der saure Methyläther einer Pyridindicarbonsäure ist, sondern eine lactin- oder betaïnartig constituirte Verbindung, nämlich: $C^5H^3N \begin{cases} COOH \\ CO \\ O \\ CH^3 \end{cases}$ (CO und O zu > verbunden). Indem wir bezüglich der Begründung dieser Formel auf den ersten Theil der Abhandlung, welcher zugleich eine Uebersicht über die zum allmählichen Abbau des Cotarnins bis zum Pyridin führenden Reactionen enthält, verweisen, führen wir noch folgende Thatsachen an: Das oben erwähnte Bromtarconin (dessen Darstellung nochmals ausführlich besprochen wird) liefert bei der Oxydation mit $CrO^3 + H^2SO^4$ neben CO^2, flüchtigen Fettsäuren, freiem Br, und Bromoform *Apophyllensäure*. Erhitzt man Bromtarconin mit Br (2 Th.) und H^2O (8 Th.) auf 120°, so bildet sich *Bromapophyllensäure*, $C^8H^6BrNO^4$, (s. unten). Gibt man aber Brom-

1) Ann. Ch. **210**, 79.

wasser zu einer gesättigten Lösung von Bromtarconinchlorhydrat, so entsteht eine rasch wieder verschwindende, gelbe Fällung, welcher Vorgang sich so lange wiederholt, bis man auf 10 gr des Chlorhydrats ca 5—6 gr Br zugesetzt hat. Kocht man die Flüssigkeit jetzt, so entweicht CO^2 und es bildet sich Ameisensäure, wobei die Lösung sich erst dunkelbraun und dann dunkelblau färbt. Na^2CO^3 fällt daraus *Cuprin*, eine kupferglänzende, in durchfallendem Licht grün erscheinende Base. Setzt man zuviel Bromwasser zu, so erhält man nicht diese Base sondern *Bromapophyllensäure* und schliesslich *Dibromapophyllin*. Das *Cuprin*, $C^{11}H^7NO^3$, löst sich in H^2O und Weingeist mit grüner, in verdünnten Säuren mit tiefblauer und in concentrirten mit braunrother Farbe. Oberhalb 280° zersetzt sich die Base unter Aufblähen und Verbreitung von Pyridingeruch. Das Chlorhydrat krystallisirt in braungelb metallglänzenden Nadeln und verliert bei 110° seinen HCl. Das Pt-Doppelsalz ist ein blauer, flockiger Niederschlag. — Die *Bromapophyllensäure*, $C^8H^6BrNO^4 + 2H^2O$, deren Bildung beim Cuprin erwähnt wurde (auf 5 gr Bromtarconinchlorhydrat sind 8—9 gr Br nöthig), krystallisirt in farblosen Prismen (Schmp. 204—205° unter Zersetzung), ist in kaltem H^2O und Weingeist schwer, in heissem H^2O leichter löslich und liefert ein mit 3 Mol. H^2O krystallisirendes Ba-salz, sowie ein orangerothes, anscheinend hexagonale Tafeln bildendes Pt-Doppelsalz. Erhitzt man die Säure mit conc. HCl auf 200—210° so entstehen CO^2, CH^3Cl und eine bei 199° schmelzende, aus heissem H^2O in kleinen Nadeldrusen anschiessende Säure (Mono- oder Dicarbonsäure des Brompyridins?). — *Dibromapophyllin*, $C^{14}H^{10}Br^4N^2O^4 + 4H^2O$, entsteht in Form eines basischen Bromhydrats als letztes Product der Einwirkung von wässrigem Brom auf Bromtarconinchlorhydrat (s. oben). Das basische Bromhydrat krystallisirt in farblosen, perlmutterglänzenden Nadeln und liefert bei der Behandlung mit $BaCO^3$ das freie *Dibromapophyllin* in grossen, sechsseitigen, farblosen Tafeln. In kaltem und heissem H^2O ziemlich leicht löslich, nur spurweise in Aether. Die Base schmilzt bei 229° unter Zersetzung zu einer schwarzen Flüssigkeit, färbt alkalische Lösungen beim Kochen intensiv braunroth, reducirt AgO und bildet neutrale und basische Salze. Erstere gehen beim Kochen mit H^2O in letztere über. Neutrales Bromhydrat: tetraëdrische Krystalle; basisches Salz: $C^{14}H^{10}Br^4N^2O^4 \cdot HBr$ perlmutterglänzende Nadeln, welche bei 170° sich zu zersetzen anfangen, bei ca 190—192° aufschäumen und bei 204—205° geschmolzen sind. Neutrales Chlorhydrat: rhombische Tafeln, welche schon an feuchter

Luft HCl abgeben; basisches Salz: Nadeln. Pt-Doppelsalz: $(C^{14}H^{10}Br^4N^2O^4 \cdot HCl)^2 \cdot PtCl^4 + H^2O$, prachtvolle, orangerothe, monokline Prismen. Nitrat: wasserhelle Prismen. Sulfat: farblose Nadeln. Beim Erhitzen mit conc. HCl auf 140—150° wird Dibromapophyllin nur partiell angegriffen; erst bei 180° tritt völlige Zersetzung ein und man erhält ausser reichlichen Mengen von CO^2, CH^3Cl und *Dibrompyridin Methyldibrompyridylammoniumchlorid*, $C^5H^3Br^2N \cdot CH^3Cl$. Dieses Salz krystallisirt in farblosen Blättern, ist in H^2O leicht und in Weingeist schwer löslich; ähnlich verhält sich das Bromid. Die aus dem Chlorid durch AgO in Freiheit gesetzte Ammoniumbase reagirt stark alkalisch und ist leicht zersetzlich. Pt-Doppelsalz: orangerothe, glänzende Blättchen. Dieselbe Ammoniumbase erhält man auch nach bekannter Methode aus Dibrompyridin und Jodmethyl. — Das *Dibrompyridin* zeigt alle Eigenschaften des von Hofmann [1]) dargestellten Dibrompyridins, mit welchem es also identisch ist. Verf. schliesst mit einigen Betrachtungen über die *Constitution* des *Dibromapophyllins* und des *Cotarnins.*

Codeïn liefert bei der Einwirkung von PCl^5 je nach den Versuchsbedingungen 2 verschieden gechlorte Derivate. Der Körper $C^{18}H^{20}ClNO^2$ bildet sich bei gemässigter Einwirkung in der Kälte und entsteht einfach durch Austausch von OH gegen Cl. Aus der durch Eintragen in H^2O zersetzten Reactionsmasse wird derselbe durch NH^3 abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Ligroïn gereinigt. Farblose, perlmutterglänzende Blättchen; Schmp. 147—148°. Mit Säuren bildet die Base amorphe Salze. — Die Base $C^{18}H^{19}Cl^2NO^2$ entsteht, wenn Codeïn mit PCl^5 gemischt rasch in $POCl^3$ eingetragen wird. Man erwärmt zuletzt auf 60—70°; zu starke Erwärmung (über 70—80°) ist indessen zu vermeiden, da bei höherer Temperatur reichlich CH^3Cl entweicht. Nach vorsichtigem Eingiessen des Reactionsproductes in viel H^2O fällt man die Base durch NH^3 aus. Diamantglänzende Prismen vom Schmp. 196—197°; leicht löslich in Alkohol, Aether etc; unlöslich in H^2O. Die Salze dieser Base krystallisiren. — Einmal wurde unter nicht näher festgestellten Bedingungen durch Behandlung von Codeïn mit PCl^5 auch eine aus Ligroïn in Nadeln krystallisirende Base vom Schmp. 124° erhalten. Verf. konnte diesen Körper seither nicht wieder gewinnen. — *Bromcodeïn*, $C^{18}H^{20}BrNO^3$, (Schmp. 161—162°) wird leicht durch Zusatz von Bromwasser zu Codeïn

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 464.

erhalten; es krystallisirt in Nadeln mit 1½ Mol. H^2O und liefert mit PCl^5 in der Kälte die Base $C^{18}H^{19}BrClNO^2$ (derbe Prismen; Schmp. 131°) deren Chlorhydrat und Pt-Doppelsalz amorph sind. In analoger Weise geben *Chlorcodeïn* (Schmp. 170°) und *Nitrocodeïn* (Schmp. 212—214°) mit PCl^5 Basen, in welchen Hydroxyl durch Chlor ersetzt ist. Die aus Chlorcodeïn erhaltene Base ist mit dem direct aus Codeïn erhaltenen Körper $C^{18}H^{19}Cl^2NO^2$ (s. oben) *nicht* identisch. E. v. Gerichten [1]).

Ueber das Verhalten der *Cinchomeronsäure* beim Schmelzen S. Hoogewerff und W. A. van Dorp [2]). Ausführliche Abhandlung. Das Pt-salz der γ-Pyridinsäure krystallisirt monoklin, nicht triklin wie Weidel und Herzig angeben.

Die Umwandlung der *mehrbasischen Pyridincarbonsäuren* in Pyridincarbonsäuren von niederer Basicität lässt sich nach S. Hoogewerff und W. A. van Dorp [3]) häufig durch Kochen der betreffenden Verbindungen mit Eisessig erreichen, vorausgesetzt dass die Zersetzungstemperatur beim Erhitzen der Carbonsäure für sich nicht eine allzuhohe ist. So wird z. B. die Cinchomeronsäure, deren Zersetzungstemperatur bei 250° liegt, durch Kochen mit Eisessig nicht weiter verändert, während Pyridintricarbonsäure unter diesen Umständen leicht in Cinchomeronsäure, Chinolinsäure in Nicotinsäure und Methylchinolinsäure in Methylpyridincarbonsäure (Schmp. 210°) übergeht.

S. Hoogewerff und W. A. van Dorp [4]) haben die *Methylpyridindicarbonsäure* [5]) (jetzt als *Methylchinolinsäure* bezeichnet) näher untersucht. Die Säure krystallisirt in Tafeln oder Prismen, in kaltem H^2O schwer, in heissem leichter löslich und gibt mit $FeSO^4$ eine gelbe Farbreaction. Ba- und Pb-salz sind weisse Niederschläge, das Cu-Salz ein hellblaues Präcipitat. Das Ag-Salz bildet eine anfangs gallertartige, sich bald in ein krystallines Pulver umwandelnde Masse, welche 1 Mol. H^2O enthält. Das saure K-salz wird mit $3H^2O$ in dem Kalisalpeter ähnlichen Krystallen oder mit $2H^2O$ in Nadeln erhalten. Beim Erhitzen auf 160—170° geht die Methylchinolinsäure unter CO^2-Verlust in *Methylpyridinmonocarbonsäure* über. Letztere Verbindung bildet Nadeln vom Schmp. 209—210°, ist in heissem H^2O leicht löslich und gibt ein krystallines Ag- und Cu-salz. $KMnO^4$ in heisser alkalischer Lösung

---

1) Ann. Ch. **210**, 105.
2) Ann. Ch. **207**, 219; vergl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1880, 409.
3) Berl. Ber. **14**, 974.
4) Berl. Ber. **14**, 645.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 407.

oxydirt die Methylpyridincarbonsäure zu *Cinchomeronsäure* [1]. — Im Anschlusse hieran suchen Verff. zu zeigen, dass der Cinchomeronsäure nicht das Stellungsverhältniss (N = 1), 3, 4 (wie Skraup [2]) annimmt) zukomme, sondern (N = 1), 2, 5. Bezüglich der Beweise sei auf das Original verwiesen.

Uvitoninsäure spaltet sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen wesentlich in CO^2 und *Picolinmonocarbonsäure*. In heissem H^2O leicht lösliche, monokline Prismen; flüchtig ohne zu schmelzen; Ag-salz: weisser Niederschlag; Cu-salz: blaues, krystallwasserhaltiges, krystallines Präcipitat. Chlorhydrat: langgestreckte, quer und längsgestreifte Säulen. $KMnO^4$ in schwach alkalischer Lösung oxydirt die Säure zu *Pyridindicarbonsäure*. Diese neue Verbindung krystallisirt aus heissem H^2O in rundlichen Warzen, schmilzt bei 234 bis 235,5° unter stürmischer CO^2-Entwicklung. Von 200° ab beginnt sie sich langsam zu zersetzen und liefert ein aus farblosen, »kastenähnlichen« Krystallen bestehendes Sublimat, welches seinen Eigenschaften nach *γ-Pyridincarbonsäure* ist. Mit $FeSO^4$ gibt die Pyridincarbonsäure eine gelbröthliche Färbung; die Salze derselben sind meist schwer lösliche, krystalline Niederschläge; das Ag-salz enthält 2 Mol. H^2O. -- Synthetische *Pyridintricarbonsäure* [3]) (durch Oxydation der Uvitoninsäure erhalten) ist mit der von Hoogewerff und van Dorp [4]) beschriebenen Säure *nicht* identisch. Die synthetische Säure krystallisirt mit 2½ Mol. H^2O in sehr langgestreckten, nadeligen Tafeln. — Das durch Destillation des uvitoninsauren Kalkes entstehende *Picolin* [3]) ist eine farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit, welche bei etwa 132—137° siedet. C. Böttinger [5]). In einer Anmerkung [6]) zu dieser Abhandlung beschreibt C. B. die Eigenschaften und das Verhalten des Productes der Einwirkung von alkoholischem NH^3 auf *Brenztraubensäure* (des imidobrenztraubensauren Ammoniums).

Die von Weidel [7]) beschriebene *Berberonsäure* und besonders die Salze derselben wurden von Hugo Fürth [8]) eingehend untersucht. Es gelang Verf. drei Reihen von Salzen darzustellen und demgemäss die Tribasicität der Säure zu beweisen. Neutrales Kaliumsalz, $C^8H^2K^3NO^6 + 4\frac{1}{2}H^2O$: grosse, glänzende, zerfliessliche Prismen. Einfach saures Kaliumsalz, $C^8H^3K^2NO^6 + 2H^2O$: weisse, glänzende,

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 533.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 403.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 404.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 534.
5) Berl. Ber. **14**, 67.
6) Berl. Ber. **14**, 70.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1878, **496**; 1879, 544.
8) Wien. Anz. 1881, 151; Wien. Monatsh. **2**, 416.

rhombische Tafeln. Zweifach saures Kaliumsalz: $C^8H^4KNO^6 + 1\frac{1}{2}H^2O$: gelbliche, harte, glänzende Nadeln. Weitere Beweise für die Annahme, dass die Berberonsäure als eine *Pyridintricarbonsäure* aufzufassen sei, lieferten die Zersetzungsproducte: Beim Erhitzen der trocknen Berberonsäure $C^8H^5NO^6$ auf 215° oder ihres einfachsauren Kaliumsalzes auf 285° entsteht neben kleinen Mengen von Pyridin *Nicotinsäure* [1]), $C^6H^5NO^2$. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, oder in Form ihres zweifach sauren Kaliumsalzes bei 275° der trocknen Destillation unterworfen, liefert die Berberonsäure *Isonicotinsäure (γ-Pyridincarbonsäure)* [2]). Eine (sechste) *Pyridindicarbonsäure*, $C^7H^5NO^4$, entsteht, wenn Berberonsäure mit Eisessig auf 140° erhitzt wird. Diese neue Säure krystallisirt aus heissem H^2O in weissen Nadeln vom Schmp. 263° und ist mit keiner der bis jetzt bekannten fünf Pyridincarbonsäuren identisch; die sechs möglichen Pyridindicarbonsäuren sind sonach, vorausgesetzt dass die Böttinger'sche Säure wirklich eine eigenthümliche Verbindung ist, jetzt alle bekannt. — Eine vergleichende Uebersicht der Eigenschaften und Reactionen der sechs Pyridindicarbonsäuren (Lutidin-, Chinolin-, Cinchomeron-, Isocinchomeronsäure, Böttinger's- und die neue, aus Berberonsäure dargestellte Säure) ist in der Abhandlung ebenfalls enthalten.

Ueber die physiologischen Wirkungen des β-*Lutidins*. C. Greville Williams und W. H. Waters [3]).

Ueber die fractionirte Destillation des rohen *Chinolins* (aus Cinchonin) und über die Oxydationsproducte des *Lutidins*. Oechsner de Conink [4]). Ausführliche Abhandlung (vergl. auch oben). Aus 2,9 Kgr Rohchinolin wurden je 120 gr *Lutidin* (Sdp. 165°), beide *Collidine* (Sdp. 180° resp. 195°) ebenfalls je 120 gr, und 50 gr *Parvolin* erhalten.

Zur Kenntniss der *Chinolin*reactionen. Ad. Claus [5]). Erwiderung auf die Abhandlung A. Krakau's [6]). Letzterer fühlte sich dadurch zu einer Gegenerwiderung [7]) veranlasst.

Jul. Donath [8]): Physiologische und physiologisch-chemische Wirkungen des *Chinolins*. Aus den Versuchen des Verf.'s ergibt sich, dass das Chinolin antipyretische, antiseptische und antizymotische Eigenschaften besitzt. Es verhindert in 0,2-procentiger

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 471.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 537.
3) R. Soc. Proc. **36**, 162.
4) Bull. soc. chim. **35**, 296; vgl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1880, 404.
5) Berl. Ber. **14**, 146.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 512.
7) Berl. Ber. **14**, 599.
8) Berl. Ber. **14**, 178.

Lösung die Fäulniss des Harnes, des Leimes und die Milchsäuregährung; in 0,4-procentiger Lösung hemmt es die Fäulniss des Blutes vollständig und verzögert die Gerinnung der Milch, und in einprocentiger Lösung vernichtet es die Gerinnungsfähigkeit des Blutes. Mit Eiweiss geht es eine schon bei tieferer Temperatur coagulirende Verbindung ein. — Hierzu bemerkt A. Krakau im Namen C. Sakowsky's [1]), dass Letzterer (C. S.) zu ganz ähnlichen Resultaten hinsichtlich der antipyretischen Wirkungen des Chinolins gelangt sei. — In einer andern Abhandlung [2]) theilt J. D. mit, dass Chinolin die alkoholische Gährung des Zuckers selbst in fünfprocentiger Lösung *nicht* zu hemmen vermöge, dass aber auch eine zweiprocentige Chininlösung diese Gährung nur schwäche. Die Alkaloïdreagentien rufen in Chinolinsalzlösungen gelbliche, mitunter krystalline Fällungen hervor, besonders characteristisch ist der durch Kaliumquecksilberjodid entstehende gelblichweisse, amorphe Niederschlag, welcher sich auf Zusatz von HCl in zarte bernsteingelbe Nadeln verwandelt (Reactionsgrenze 1 : 3500). Gerbsäure und $FeCl^3$ fällen Chinolinlösungen nicht. — Eiweiss wird selbst durch conc. Chinolinlösung nicht gefällt. — Innerlich genommen, tritt das Chinolin im Harne nicht wieder als solches, sondern (wahrscheinlich) als Pyridincarbonsäure aus.

In einer sehr ausführlichen Abhandlung, betittelt: »*Synthetische Versuche in der Chinolinreihe*«, beschreibt Zd. H. Skraup [3]) die bereits kurz erwähnte Synthese des *Chinolins* [4]) ausführlich. Folgende Mengenverhältnisse werden als praktisch empfohlen: 24 gr Nitrobenzol, 38 gr Anilin, 120 gr Glycerin und 100 gr conc. H^2SO^4. Man erhitzt das Gemisch allmählich, lässt ein bald von selbst und ohne weitere Wärmezufuhr eintretendes intermitterendes Sieden vorübergehen und kocht dann noch eine Zeit lang. Nach dem Abtreiben des Nitrobenzols mit H^2O-dämpfen, fällt man die Base durch NaOH und schüttelt mit Aether aus oder gewinnt sie durch Destillation mit Wasserdämpfen. Das Product ist nach wiederholter fractionirter Destillation rein und siedet bei 227—228°. (Ausbeute: 60 %.) Dieses Chinolin ist mit der Base aus dem Cinchonin und derjenigen aus dem Hydrocarbostyril [5]) identisch, also auch mit dem Steinkohlentheerchinolin. Das vollkommen reine Chinolin (durch Ueberführen in das saure Sulfat, Waschen desselben

1) Berl. Ber. **14**, 602.
2) Berl. Ber. **14**, 1769.
3) Wien. Anz. 1881, 50; Wien. Monatsh. **2**, 139.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 405.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 470.

mit Alkohol und Zersetzen durch Aetzkali erhalten) siedet bei 237,1° (corr.; b = 746,8 mm); spez. Gew. 1,1081 bei 0°, 1,0947 bei 20° und 1,0699 bei 50°. Chloroplatinat: $(C^9H^7N \cdot HCl)^2 \cdot PtCl^4 + 2H^2O$, hellgelber, in kaltem H^2O schwer löslicher Niederschlag. — Das Chinolin wird durch $KMnO^4$ in heisser Lösung zu *Chinolinsäure* [1]), $C^7H^5NO^4$, verbrannt. K-salze: $C^7H^3NO^4K^2 + 2H^2O$ und $C^7H^4NO^4K + 2H^2O$; letzteres bildet glänzende Prismen oder grosse, rhombische Tafeln. Auf 230—240° erhitzt geht es unter CO^2-Verlust in nicotinsaures Kalium über. Ba-salz: $C^7H^3NO^4Ba + H^2O$; körnige Krystalle, schwer löslich. — Ersetzt man bei dem oben beschriebenen Prozesse das Nitrobenzol und das Anilin durch deren Homologe, so erhält man zahlreiche Homologe des Chinolins, von denen Verf. noch folgende dargestellt und nebst einer grossen Anzahl von Salzen ausführlich beschrieben hat: *Lepidine*, $C^{10}H^9N$, oder *Toluchinoline*. Die *o-Verbindung* (aus o-Nitrotoluol und o-Toluidin; Mengenverhältnisse wie oben angegeben. Ausbeute ca 46 %) ist eine gelbliche, chinolinähnlich riechende Flüssigkeit von brennendem Geschmack, schwerer als H^2O; Sdp. 247,3—248,3° (corr.; b = 751 mm); spez. Gew. 1,0852 bei 0°, 1,0734 bei 20° und 1,0586 bei 50°. Von Salzen der Base werden beschrieben: Chloroplatinat + $2H^2O$, orangegelbe, schwer lösliche Prismen. Saures Sulfat, wasserfreie Prismen. Chlorhydrat + $2^1/_2H^2O$, grosse, durchsichtige Prismen. Pikrat, intensiv schwefelgelbe Blättchen (Schmp. 200°). Jodmethylat, gelbe Krystalle; wird schon durch Kalilauge zersetzt. $KMnO^4$ oxydirt das o-Toluchinolin ebenfalls zu Chinolinsäure. — *p-Toluchinolin* siedet bei 257,4—258,6° (corr.) unter 745 mm Druck; spez. Gew. 1,0815 bei 0°, 1,0560 bei 50°. Es ist eine (in verdünntem Zustande) sehr angenehm riechende, ölige Base. Beschrieben werden: Chloroplatinat + $2H^2O$; saures Sulfat + H^2O; Chlorhydrat + $^1/_2H^2O$; Pikrat, Schmp. 229°. Jodmethylat, wasserfreie, gelbliche, feine Prismen. — Als Oxydationsproduct der Base (durch $KMnO^4$) wurde ebenfalls Chinolinsäure erhalten. — *α-Naphtochinolin,* $C^{13}H^9N$ (14 gr Nitronaphtalin [2]), 30 gr Naphtylaminsulfat, 80 gr Glycerin und 30 gr H^2SO^4; Ausbeute ca 25 %). Die Abscheidung und Reinigung der Base geschieht im wesentlichen wie oben angegeben. Weisse, strahlige Prismen; Schmp. 50°; Sdp. 351° (mit dem Luftthermometer bestimmt, b = 747 mm). Die Base

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 471.

2) Durch Erwärmen von je 50 gr Naphtalin mit 100 gr HNO^3 und Ausfällen mit H^2O nach dem völligen Wiedererkalten der Masse gewonnen.

liefert gut krystallisirende Salze und wird durch Oxydationsmittel nur schwierig angegriffen. Constitutionsformeln:

```
    CH  CH            CH  CH            CH  CH
  //  \/  \\        //  \/  \\        //  \/  \\
 CH    C    CH   CH³C    C    CH    CH    C    CH
 |     |    |      |     ||   |     |     |    |
 CH    C    CH     CH    C    CH    CH    C    C
  \\  / \  //       \\  / \  //      \\  / \  // \
    C     N           C     N          C     C    CH
    |                                        |    ||
    CH³                                      N    CH
                                              \\  /
                                                CH
 o-Toluchinolin    p-Toluchinolin
                                     α-Naphtochinolin.
```

In einer zweiten Abhandlung zeigen A. Schlosser und Zd. H. Skraup [1]), dass die im vorhergehenden beschriebene Methode zur Darstellung des Chinolins auch zur Synthese von *Chinolincarbonsäuren* geeignet ist, wenn statt Nitrobenzol und Anilin die verschiedenen Nitro- und Amidobenzoësäuren in Reaction treten. Zum Unterschiede von denjenigen Säuren, welche die COOH-Gruppe im Pyridinkerne enthalten, werden die neuen Säuren, deren COOH im Benzolkern sitzt, als *Chinolinbenzcarbonsäuren* bezeichnet. Das passendste Mengenverhältniss bei der Darstellung der Säuren ist: 18 Th. Nitrosäure, 30 Th. Amidosäure, 50 Th. Glycerin und 40 Th. H^2SO^4. Der Verlauf der Reaction ist im wesentlichen derselbe wie bei der Chinolinsynthese; jedoch erfolgt die Einwirkung weit weniger energisch. *m-Chinolinbenzcarbonsäure*, deren Abscheidung aus dem Reactionsproducte und deren Reinigung genau beschrieben wird, ist ein krystallines, sublimirbares Pulver (Schmp. oberhalb 360°); gar nicht oder kaum löslich in den gebräuchlichen Solventien (Alkohol, Aether etc.), leicht löslich in Säuren und Basen. Ag-salz, $C^{10}H^6NO^2Ag + 2H^2O$, weisser Niederschlag. Ca-salz, $(C^{10}H^6NO^2)^2Ca + C^{10}H^7NO^2 + 6H^2O$. Cu-salz, $C^{10}H^6NO^2CuOH + 2H^2O$. Chlorhydrat, $C^{10}H^7NO^2 \cdot HCl + 1^1/_2H^2O$, lange, farblose Nadeln; wird durch H^2O sofort zersetzt. Pt-salz, $(C^{10}H^7NO^2 \cdot HCl)^2$. $PtCl^4$, gelbe, strahliggruppirte Blättchen. — *p-Chinolinbenzcarbonsäure* bildet ein weisses, sublimirbares Pulver, welches bei 291—296° nach vorherigem Erweichen und Bräunen schmilzt. Das Verhalten der Ammonsalzlösung dieser Säure gegen Metallsalze wird ausführlich beschrieben. Normales Ca-salz + $2H^2O$. Chlorhydrat + H^2O: lange, in der Mutterlauge in ein weisses Krystallpulver übergehende Nadeln. Das Pt-Doppelsalz fällt anfänglich in feinen, kreuzförmig vereinigten Nadeln aus, die bald in grosse, röthlichgelbe Blätter übergehen. *o-Chinolinbenzcarbonsäure* (aus 9 Th. Nitrosäure, 15 Th.

1) Wien. Anz. 1881, 174; Wien. Monatsh. 2, 518.

Amidosäure, 20 Th. Glycerin und 25 Th. H^2SO^4). Das schwefelsaure Reactionsproduct wird durch $BaCl^2$ zersetzt, die nun salzsaure Lösung eingedampft und die Säure aus dem so gewonnenen Chlorhydrat durch die berechnete Menge NH^3 freigemacht. Weisse, weiche Nadeln (Schmp. 186—187,5°); sublimirbar; löslich in heissem H^2O und Alkohol. Chlorhydrat: glänzende, gelbliche Prismen, welche leicht HCl abgeben und in ein basisches Salz, $(C^{10}H^7NO^2)^2HCl$, übergehen; letzteres krystallisirt in grossen, glänzenden, triklinen Prismen. Pt-Doppelsalz: rothe, wasserfreie Körner. Ag-salz: weisses Krystallpulver. Cu-salz, $(C^{10}H^6NO^2)^2Cu + 3^1/_2H^2O$: hellblaue, feine Nädelchen. — Am Schlusse der Abhandlung stellen Verff. folgende Constitutionsformeln auf:

```
                                                   (?)
 CH  CH               CH  N               CH  CH                  CH  N
 //  \ /  \\          //  \ /  \\          //  \ /  \\              //  \ /  \\
CH    C    CH        CH    C    CH        CH    C    CH            CH    C    CH
|     ||   |         |     ||   |         |     ||   |     oder    |     ||   |
CH    C    CH   COOHC      C    CH   COOHC      C    CH            CH    C    CH
 \\  / \  //          \\  / \  //          \\  / \  //              \\  / \  //
   C    N              CH   CH               C    N                   C    CH
 COOH                                                               COOH
o-Chinolinbenz-   p-Chinolinbenz-      m-Chinolinbenzcarbonsäure.
 carbonsäure       carbonsäure
```

Bezüglich der näheren Begründung dieser Formeln, sowie hinsichtlich einiger theoretischer Betrachtungen sei auf die Abhandlung, verwiesen.

Georg Friese [1]) fand die Zusammensetzung des *weinsauren Chinolins* entsprechend der Formel: $[3(C^9H^7N) + 4(C^4H^6O^6)]$. Der corr. Sdp. des *reinen Chinolins* liegt bei 235,65°. Das Chinolinchromat ist schwer löslich und krystallisirt gut. — Bei der trocknen Destillation des Chinolintartrats entweicht CO^2 und unverändertes Chinolin geht neben einer org. Säure über. Diese Säure scheint indessen *nicht* Brenztrauben- oder Brenzweinsäure zu sein. Das *salicylsaure Chinolin* besitzt die normale Zusammensetzung: $C^9H^7N \cdot C^7H^6O^3$.

Chinolin und Aethylenbromid verbinden sich beim Digeriren in der Wärme zu *Bromäthylchinolinbromür*, $C^9H^7N\langle{}^{Br}_{C^2H^4Br}$; derbe, concentrisch gruppirte, gelbliche Nadeln. Beim Behandeln des Bromürs mit AgCl entsteht das Bromäthylchinolinchlorür, welches mit $PtCl^4$ ein in orangegelben Nadeln krystallisirendes Pt-Doppelsalz liefert. L. Berend [2]).

Einige *Bromderivate des Chinolins* beschreibt W. La Coste [3]).

---

1) Berl. Ber. **14**, 2805.
2) Berl. Ber. **14**, 1349.
3) Berl. Ber. **14**, 915.

Chinolin und Brom bilden bei gewöhnlicher Temperatur unbeständige Additionsproducte; dagegen entstehen beim Erhitzen auf 180° gebromte Chinoline, deren Trennung sehr umständlich ist. *Monobromchinolin*, C^9H^6BrN; gelbliches Oel, bei ca 270° ohne Zersetzung siedend. Chlorhydrat: monokline, luftbeständige Säulen; krystallwasserfrei. Jodmethylat: hellgoldgelbe Nadeln. Pt-Doppelsalz: feine, orangerothe Nadeln; wasserfrei. — *Dibromchinolin*, $C^9H^5Br^2N$; feine, verfilzte Nadeln; Schmp. 124—126°; ohne Zersetzung flüchtig. Pt-Doppelsalz: hellgelber, metallglänzender Niederschlag. — Ausser diesen beiden Verbindungen entstehen noch festes *Tribromchinolin* und höher gebromte Producte.

Durch Schmelzen von Chinolinsulfosäure mit NaOH erhielten Karl Bedáll und Otto Fischer [1]) *Oxychinolin;* lange, bei 75 bis 76° schmelzende Prismen; unzersetzt destillir- und sublimirbar. Der Körper ist mit Weidel's [2]) Chinophenol identisch. — Chloroplatinat, $(C^9H^7NO \cdot HCl)^2 \cdot PtCl^4 + 2H^2O$; hellgelbe, seideglänzende Nadeln, in heissem H^2O löslich. *Benzoyl*verbindung: weisse, harte, glänzende Krystalle; unlöslich in H^2O; Schmp. 118—120°. *Dibromoxychinolin:* aus Oxychinolin und Bromwasser; weisse, seideglänzende Nadeln (aus Benzol); Schmp. 193—195°. HNO^3 führt das Oxychinolin in *Dinitrooxychinolin* über, dessen Na-Verbindung in goldglänzenden Nadeln krystallisirt. — Bei der Reduction mit Sn + HCl entsteht *Oxychinolintetrahydrür*, $C^9H^{11}NO$; farblose, mit H^2O-dämpfen nicht flüchtige Nadeln; sublimirbar; Schmp. 121—122°. Zinnchlorürdoppelsalz: irisirende Blättchen. $FeCl^3$ färbt die wässrige Lösung des Hydrürs dunkelrothbraun; $K^2Cr^2O^7 + H^2SO^4$ oxydiren die Base leicht. Das auf gewöhnliche Weise erhaltene, aus Ligroïn umkrystallisirte *Nitrosooxychinolintetrahydrür* bildet gelbliche, meist dreieckig zugespitzte Tafeln (Schmp. 67—68°); bei der Reduction wird dasselbe wieder in Oxychinolintetrahydrür (Schmp. 121—122°) verwandelt. — Das Kalisalz des Oxychinolins wird durch Jodmethyl leicht in *Methoxychinolin* (Chinanisol) übergeführt. Hellgelbes, unzersetzt destillirbares Oel von sehr brennendem Geschmack; stark basisch. Die Salze krystallisiren gut. Chlorhydrat: dicke, sehr hygroskopische, in Alkohol lösliche, in Aether fast unlösliche Prismen; sublimirbar. Pikrat: gelbe Nadeln oder schmale Blättchen. Pt-salz: lange gelbe Nadeln. — *Methoxychinolintetrahydrür* (α-Hydrochinanisol) bildet sich bei der Reduction des Chinanisols mittelst Sn + HCl. Das Zinndoppelsalz bildet lange Prismen. Die freie Base

1) Berl. Ber. **14,** 442; 1366; 2570. 2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 412.

ist ein dickes Oel von süsslichem, beim Erhitzen stechend beissendem Geruch. Chlorhydrat: dicke, farblose Prismen (aus Alkohol-Aether). Pt-salz: feine, stern- oder federförmig gruppirte Nadeln. *Nitrosoderivat:* gelbliche, lange, flache oder kurze, dicke Prismen vom Schmp. 80° (aus Ligroïn); löst sich in conc. HCl oder H^2SO^4 mit carminrother Farbe, indem N^2O^3 entweicht und eine durch Alkali fällbare, braunrothe Base entsteht. — Mit Diazokörpern liefert Oxychinolin ähnliche Farbstoffe wie β-Naphtol. Aehnlich wie dieses Phenol in β-Naphtylamin, wird auch das Oxychinolin durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak in *Amidochinolin*, $C^9H^8N^2$, übergeführt. Schmale, mit H^2O-dämpfen flüchtige Blättchen (Schmp. 66—67°); in Säuren zu gelbgefärbten Salzen löslich; mit $K^2Cr^2O^7$ in schwefelsaurer Lösung entsteht ein sehr characteristischer blutrother Farbstoff. Ein aus reinem, synthetischem Chinolin nach der Methode König's [1]) dargestelltes Amidochinolin erwies sich mit dem Amidoderivat aus Oxychinolin als identisch. — Wird trocknes chinolinsulfosaures Natron (7 Th.) mit reinem KCy (2 Th.) trocken destillirt, so geht *Cyanchinolin* als ein dunkles, gelbes, bald erstarrendes Oel über, welches grösstentheils über 360° siedet und nach Abpressen und Umkrystallisiren aus Ligroïn in Form farbloser, glänzender Nadeln (Schmp. 87—88°) erhalten wird. Durch Erhitzen mit HCl auf 140—150° wird das Cyanid verseift; es entsteht *Chinolinbenzcarbonsäure*, $C^{10}H^7NO^2$; farbloser, krystalliner Niederschlag, sublimirbar. Die Verbindung bildet mit Säuren und Basen Salze und ist mit der Chinolinbenzcarbonsäure aus m-Nitrobenzoësäure (Skraup und Schlosser) identisch.

Wilhelm Koenigs [2]) macht einige Bemerkungen zu der Abhandlung von A. Claus und P. Himmelmann [3]), denen gegenüber Er Seine Prioritätsrechte gewahrt wissen will. A. Claus und P. Himmelmann [4]) erwidern darauf, dass schon Williams [5]) die *Reduction* des *Chinolins* durch Einwirkung von H in statu nascendi ausgeführt habe. — W. K. erhielt durch Erwärmen von Chinolin mit Zinkstaub und Ammoniak einen mit dem früher [6]) erhaltenen identischen schwach basischen Körper vom Schmp. 161 bis 162° und der Zusammensetzung $(C^9H^9N)^2$ [ein *Tetrahydrodichinolin?*]; die Verbindung scheint mit der von Baeyer aus Dichlorchinolin und Na-Amalgam gewonnenen Substanz identisch

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879 472.
2) Berl. Ber. **14**, 98.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 406.
4) Berl. Ber. **14**, 339.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 472.
6) Berl. Ber. **12**, 101, 252.

zu sein. Ganz derselbe Körper entsteht auch beim Kochen von Chinolin mit Na-Amalgam. Zugleich entsteht hierbei auch *Tetrahydrochinolin* [1]), $C^9H^{11}N$, eine bei ca 240° siedende, in der Winterkälte erstarrende Flüssigkeit, welche durch Oxydationsmittel leicht wieder in Chinolin übergeht. KNO^2 führt das Tetrahydrochinolin in ein nicht mehr basisches Oel über, ebenso Acetanhydrid und Na-Acetat. — W. K. entwickelt weiter Seine Ansichten über die Beziehungen der Alkaloïde zu den Pyridinbasen und theilt mit, dass bei der Oxydation des *Lepidins Picolincarbonsäure* entsteht, welche in rhombischen, in heissem H^2O löslichen Tafeln krystallisire, bei 186° unter CO^2-Entwicklung schmelze und dabei wahrscheinlich in Monocarbonsäure übergehe. Das Verhalten der Säure gegen Reagentien wird beschrieben. — A. C. und P. H. erhielten durch Reduction des Chinolins in alkoholischer Lösung mittelst Na-Amalgam in der Kälte ein mit H^2O-dämpfen nicht flüchtiges bei 123° schmelzendes Product und einen festen, geruchlosen, mit H^2O-dämpfen flüchtigen Körper vom Schmp. 76°.

Als *α-Dichinolin*, $C^{18}H^{12}N^2$, bezeichnet H. Weidel [2]) eine Base, welche Er durch Erhitzen von Chinolin mit Na auf 192° erhielt. Weidel's Angaben differiren ziemlich von den Williams'schen (s. oben; vergl. auch A. Claus); es muss dahingestellt bleiben, ob beide Autoren denselben oder verschiedene Körper unter Händen hatten. Weidel's *α-Dichinolin* krystallisirt in monoklinen, perlmutterglänzenden Blättchen (Schmp. 175,5°; die sublimirte Verbindung schmilzt bei 176—177°). Schwache Base, deren Salze meist schon durch H^2O zersetzt werden. Saures Sulfat + H^2O: harte Körner. Chlorhydrat + $4H^2O$: lange, asbestähnliche Nadeln, welche bei 100° das Krystallwasser und zugleich 1 Mol. HCl verlieren. Chloroplatinat + H^2O: röthlichgelber Niederschlag. Chloraurat: hellgelber, krystalliner Niederschlag. Jodmethylat: kleine starkglänzende, auch in heissem H^2O schwer lösliche Nadeln (Schmp. 280—286°, unter Zersetzung). — Oxydationsversuche, um vom α-Dichonilin aus zu einer Säure zu gelangen, verliefen resultatlos. — Das von Japp und Graham (s. dies.) beschriebene Dichinolylin, $C^{18}H^{12}N^2$, ist vom α-Dichinolin völlig verschieden. Dagegen scheint mit dem Dichinolylin J. und G.'s (zweckmässiger als *β-Dichinolin* zu bezeichnen) ein Körper [3]) identisch zu sein, welcher bei der Darstellung des Chinolins aus Cinchoninsäure (Chinolincarbonsäure) als

1) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 407.
2) Wien. Anz. 1881, 173; Wien. Monatsh. 2, 491.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 538.

Nebenproduct entsteht und bei 192,5° schmilzt. — Mit rauchender $H^{2}SO^{4}$ gibt das Dichinolin eine *Disulfosäure*, $C^{18}H^{10}N^{2}(SO^{3}H)^{2}$, (kleine Nadeln), deren K-salz mit 5 Mol. $H^{2}O$ in seideglänzenden Nadeln krystallisirt und in der Kalischmelze in eine leicht veränderliche, schlecht krystallisirende Substanz $C^{18}H^{10}N^{2}(OH)^{2}$ übergeht. — Das α-Dichinolin scheint das einzige, gut characterisirte Product der Einwirkung von Na auf Chinolin zu sein.

Die beim Erhitzen von Chinolinchlorhydrat mit Anilin entstehende Base (s. bei Toluylchinine) ist nach Untersuchungen von Ad. Claus [1]) nichts anders als *Dichinolin*, $C^{18}H^{14}N^{2}$. Dasselbe enststeht auch beim Erhitzen von Chinolinchlorhydrat für sich allein oder mit Chinolin auf 180—200°. Wird das Reactionsproduct nach dem Uebersättigen mit Alkali mit $H^{2}O$-dämpfen destillirt, so bleibt das Dichinolin mit Harzen verunreinigt zurück. Durch Auflösen in HCl und Fällen mit Kalilauge, wobei man die zuerst ausfallenden Schmieren entfernt, und schliesslich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man die Base rein in hellgelben Nadeln (Schmp. 114°). Unlöslich in $H^{2}O$; löslich in Alkohol, Aether etc.; beim Verdunsten dieser Lösungsmitteln (mit Ausnahme des verdünnten Alkohols) bleibt es als Harz zurück. In Säuren löst sich das Dichinolin mit rother Farbe auf. Die Salze sind amorphe Harze. Das Chloroplatinat bildet einen gelbrothen, krystallinen Niederschlag. Bei der Oxydation des Dichinolins entsteht eine in Nadeln vom Schmp. 96° krystallisirende Säure von der Zusammensetzung einer Pyridindicarbonsäure *(Dipyridintetracarbonsäure?)*. Das Dichinolin ist auch von C. Greville Williams [2]) durch Kochen von Chinolin mit Na erhalten worden. Verf. beschreibt bei dieser Gelegenheit eine Anzahl merkwürdig zusammengesetzter Pt-Doppelsalze des Dichinolins, welche indessen Claus (s. oben) nicht erhalten konnte.

Eine als *Dichinolylin* bezeichnete Base $C^{18}H^{12}N^{2}$ haben Francis R. Japp und C. Colborne Graham [3]) durch Erhitzen von Chinolin mit dem gleichen Volum Benzoylchlorid auf 240—250° erhalten. Seideglänzende Blättchen (Schmp. 191°); fast unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in heissem Alkohol, Chloroform und heissem Benzol. Die Salze der Base, selbst mit starken Säuren, werden durch $H^{2}O$ zersetzt. Das Chloroplatinat entsteht nur, wenn man eine conc. salzsaure Lösung der Base in überschüssige, stark-

1) Berl. Ber. **14**, 1939.
2) C.Bl. **12**, 314 nach Chem. News **48**, 145; R. Soc. Proc. **31**, 536.
3) Ch. Soc. J. 1881, 174.

salzsaure $PtCl^4$-Lösung eingiesst; wasserfreier, gelber, königer Niederschlag von der Formel $C^{18}H^{12}N^2 \cdot 2HCl \cdot PtCl^4$. — Ueber den Verlauf der besprochenen Reaction sind Verff. selbst noch völlig im Unklaren.

Eine dem *Chinolin homologe Base* erhielten O. Döbner und W. v. Miller [1]) unter ähnlichen Bedingungen, wie sie Skraup für die Darstellung des Chinolins angibt, durch Einwirkung von Aethylenglycol, Anilin und Nitrobenzol unter Beihülfe von H^2SO^4. Man nimmt auf 30 Th. Aethylenglycol 14 Th. Anilin, 14 Th. Nitrobenzol und 38 Th. conc. H^2SO^4 und erhält die Masse nach dem Vorübergehen der ersten, heftigen Reaction ca 5—6 Stunden lang in ruhigem Sieden. Nach Beendigung des Siedens wird unverändertes Nitrobenzol durch Destillation mit Wasserdämpfen entfernt, die Basen durch Natronlauge abgeschieden und wiederholt fractionirt. Neben einer niedriger siedenden Base erhält man den dem Chinolin homologen Körper als eine farblose, bei 238—239° (b = 716 mm) siedende Flüssigkeit. Pt-Doppelsalz: orangerothe, wasserfreie Prismen, $(C^{10}H^9N \cdot HCl)^2 \cdot PtCl^4$. Die Salze der neuen Base sind meist sehr leicht löslich; das Chromat krystallisirt sehr schön aus heissem H^2O. Ganz dieselbe Base erhält man auch durch Kochen von 80 Th. Paraldehyd, 40 Th. Anilin, 45 Th. Nitrobenzol und 100 Th. conc. H^2SO^4. Nach dem letzteren und besseren Verfahren lassen sich beliebige Mengen der Verbindung darstellen. Verff. vermuthen, dass der bei diesen Prozessen aus Aethylenglycol, resp. aus Acetaldehyd unter dem Einflusse wasserentziehender intermediär entstehende Crotonaldehyd der Erzeuger der Base sei. — — Einige Betrachtungen über die Constitution der neuen Base bilden den Schluss der Abhandlung.

Tetrahydromethylchinolin erhielt O. R. Jackson [2]) auf ähnliche Weise wie das *Methylketol* [3]) durch Nitrirung und Reduction des Methylphenäthylketons, $CH^3\text{-}CO\text{-}C^2H^4(C^6H^5)$. Das Keton wurde durch trockne Destillation eines Gemisches von hydrozimmtsaurem Kalk mit der doppelten theoretischen Menge Kalkacetat erhalten und siedet bei 233—234° (b = 725 mm). Das *Tetrahydromethylchinolin (Hydroäthylketol)* $C^6H^4\begin{matrix} \diagup CH^2\text{-}CH^2 \\ \diagdown NH\text{-}CH(CH^3) \end{matrix}$, ist ein süsslich riechendes, basisches Oel vom Sdp. 243—246° (Hg ganz im Dampf; b = 699 mm; mit ca 1—2 gr Substanz bestimmt), dessen Chlor-

1) Berl. Ber. 14, 2812.
2) Berl. Ber. 14, 889.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 446.

hydrat in H^2O nicht sehr leicht löslich ist und in Nadeln krystallisirt. Pt-Doppelsalz: körnig krystallin. $KMnO^4$ oxydirt die Base leicht, HNO^2 führt dieselbe in eine Nitrosoverbindung über.

Notiz über einige *Chinin*verbindungen. Zd. H. Skraup [1]). *Chinindiäthyljodid,* $C^{20}H^{24}N^2O^2(C^2H^5J)^2 + 3H^2O$, krystallisirt aus Weingeist in gelben, monoklinen Tafeln. Schmp. 115°. — *Chininkupferacetat,* $C^{20}H^{24}N^2O^2Cu(C^2H^3O^2)^2$, scheidet sich beim Verdunsten einer mit Cuprammonacetat vermischten, weingeistigen Chininlösung in grünen Kryställchen aus. Auf ähnliche Weise ist *Chininsilbernitrat,* $C^{20}H^{24}N^2O^2AgNO^3$, in schönen, weissen Nadeln zu erhalten. Wird eine weingeistige Chininlösung mit wenig mehr als 1 Mol. NH^3 und hierauf mit einem grossen Ueberschuss von $AgNO^3$ vermischt, so scheidet sich *Chininsilber*, $C^{20}H^{23}AgN^2O^2$, als gelatinöser, weisser Niederschlag ab.

Ueber *Sulfocinchoninsäuren* theilt H. Weidel [2]) einige Beobachtungen mit. Wird α-Sulfocinchoninsäure mit Vitriolöl auf 260—270° erhitzt, so findet eine Wanderung der SO^3H-Gruppe statt, und es entsteht die isomere β-*Sulfocinchoninsäure,* $C^{10}H^6(SO^3H)NO^2 + 2H^2O$; farblose, glänzende Nadeln, welche sich beim Erhitzen aufblähen ohne zu schmelzen, von warmem H^2O leicht gelöst werden und einen bitteren Geschmack besitzen. Saures Ammonsalz: $C^{10}H^6(SO^3NH^4)NO^2 + 2H^2O$. Neutrales Ba-salz + H^2O. Neutrales Pb-salz + $4H^2O$. Die beiden letzten Salze sind, einmal auskrystallisirt, kaum mehr in H^2O löslich. Schmelzendes Aetzkali verwandelt die Sulfosäure in die mit α-Oxycinchoninsäure, Kynurensäure und der Oxycinchoninsäure Königs isomere β-*Oxycinchoninsäure,* $C^{10}H^6(OH)NO^2 + H^2O$; glitzernde, mikroskopisch kleine, rautenförmige Tafeln; Schmp. über 300°; schwer löslich in Alkohol und Wasser, leichter in Eisessig und Mineralsäuren. Die Säure sublimirt theilweise unzersetzt. Ba-salz: leicht lösliche Krusten. Chlorhydrat + H^2O: glänzende, sehr leicht durch H^2O zersetzbare Nadeln. Chloroplatinat + $2H^2O$: gelbe, kleine, glänzende Tafeln. — Beim Erhitzen über ihren Schmp. spaltet die β-Oxycinchoninsäure CO^2 ab, es entsteht β-*Chinophenol*, C^9H^7NO, welches aus Alkohol in Nadeln (Schmp. 191—192°; Sdp. über 300°) krystallisirt, in der Kälte schwach honigähnlich, beim Erwärmen aber beissend phenolartig riecht, brennend bitter schmeckt, sich wenig in H^2O löst und schwer sich mit H^2O-dämpfen verflüchtigt.

---

1) Wien. Anz. 1881, 197; Wien. Monatsh. **2**, 610.

2) Wien. Anz. 1881, 195; Wien. Monatsh. **2**, 565.

— Chlorhydrat: haarförmige, biegsame Nadeln. — Chloroplatinat: $(C^9H^7NO \cdot HCl)^2 \cdot PtCl^4 + 2H^2O$, gelbe Kryställchen; schwer löslich in H^2O. — Da die β-Oxycinchoninsäure bei der Oxydation mittelst $KMnO^4$ Pyridintricarbonsäure liefert, so zieht Verf. daraus den Schluss, dass die Substitution der SO^3H- resp. OH-Gruppe im Benzolkern stattgefunden habe. Eine Tabelle, welche eine vergleichende Uebersicht der Eigenschaften und Reactionen der beiden Sulfo- und der vier Oxy-cinchoninsäuren enthält, ist der Originalabhandlung beigegeben.

Bei gemässigter Oxydation des *Chinins* und des *Chinidins* mittelst Chromsäure entstehen nach Zd. H. Skraup [1]) qualitativ und quantitativ dieselben Producte, nämlich: CO^2, etwas Ameisensäure, eine syrupöse Säure (deren Reindarstellung nicht möglich war) und als Hauptproduct (50 °/o der Theorie) eine in gelben, dünnen Nadeln krystallisirende einbasische Säure $C^{11}H^9NO^3$, die *Chininsäure.* Wasser, Aether und Benzol nehmen nur Spuren der Säure auf; verdünnte Säuren und Alkalien lösen den Körper leicht. Die alkoholische Lösung der Chininsäure fluorescirt intensiv blau. H^2O oder conc. H^2SO^4 bringt die Fluorescenz zum Verschwinden. Schmp. 280°; unter partieller Zersetzung sublimirbar. Ag-, Ca- (+ $2H^2O$), Ba- (+ $4H^2O$) und Cu-salz (+ $1^1/_2H^2O$) werden ausführlich beschrieben. Chlorhydrat: $C^{11}H^9NO^3 \cdot HCl + 2H^2O$, gelbe, monokline Tafeln, welche durch H^2O leicht zersetzt werden. Chloroplatinat + $4H^2O$: lange, gelbe Nadeln oder Prismen; aus stark salzsaurer Lösung erhält man ein H^2O-freies Chloroplatinat in orangerothen Prismen. — Die Chininsäure lässt sich nicht acetyliren, mit $KMnO^4$ oxydirt, liefert sie *Pyridintricarbonsäure.* Conc. HCl spaltet beim Erhitzen auf 220—30° aus der Chininsäure Chlormethyl ab und es entsteht *Xanthochinsäure*, $C^{10}H^7NO^3$. Diese neue Säure, deren Derivate alle gelb gefärbt sind, wird in Form kleiner, gelber Körner erhalten; sie schliesst sich in ihren Löslichkeitsverhältnissen eng an die Chininsäure an, zeigt aber keine Fluorescenz und schmilzt erst oberhalb 300° unter theilweiser Zersetzung. Höher erhitzt sublimirt die Säure theilweise unzersetzt, grösstentheils aber zerfällt sie dabei in CO^2 und ein *Oxychinolin*, C^9H^7NO, welches noch näher untersucht werden soll. — Salze der Xanthochinsäure: Ag- (+ $2H^2O$), Cu- (+ H^2O), Ca- (+ $10H^2O$) und Ba-salz (+ $6H^2O$). Chlorhydrat: $C^{10}H^7NO^3 \cdot HCl + H^2O$, goldgelbe Nadeln oder Blättchen. Chloroplatinat: $(C^{10}H^7NO^3)^4 \cdot (HCl)^2 \cdot$

1) Wien. Anz. 1881, 197; Wien. Monatsh. **2**, 587.

$PtCl^4 + 6H^2O$, breite, gelbbraune, lebhaft glänzende Nadeln. Sulfat: $(C^{10}H^7NO^3)^2 \cdot H^2SO^4 + 3H^2O$, goldgelbe, in H^2O kaum, in Alkohol leicht lösliche Prismen. — Verfasser betrachtet Chininsäure als $C^9H^5N\langle{}^{COOH}_{OCH^3}$ und die Xanthochinsäure als $C^9H^5N\langle{}^{COOH}_{OH}$, und nimmt an, dass die Carboxylgruppe zum Pyridin- und die Methoxyl- (resp. Hydroxyl-)Gruppe zum Benzolkern gehöre. — In einer Note [1]) zu dieser Abhandlung bemerkt Skraup, dass Er keine Ursache habe, Seine Ansichten über das Cinchotin aufzugeben, vielmehr glaube Er jetzt, dass nicht nur das *Cinchotin*, sondern auch das *Hydrocinchonidin* im käuflichen Cinchonidin bereits fertig gebildet enthalten seien.

Cinchoninsäure wird durch kräftige Reduction mittelst Sn + HCl unter Zusatz von Zinnchlorür in *Tetrahydrocinchoninsäure*, $C^{10}H^{11}NO^2$, übergeführt. Das Chlorhydrat dieser Substanz, $C^{10}H^{11}NO^2 \cdot HCl + 1^1/_2H^2O$, krystallisirt in monoklinen, starkglänzenden Tafeln, welche in Wasser leicht löslich sind und auch von Alkohol aufgenommen werden. Das Chloroplatinat bildet dunkelgelbe, kleine, krystallwasserfreie Blättchen. Die freie Säure scheint wenig beständig zu sein; ihr Chlorhydrat mit überschüssigem Aetzkalk destillirt, liefert *Tetrahydrochinolin* (?). Wasserentziehende Mittel spalten CO^2 und H^2O ab, und es entstehen basische mit den Chinaalkaloïden manche Aehnlichkeiten zeigende Körper. H. Weidel [2]).

DIPHENYLGRUPPE.

Diamidodiphenyle. G. Schültz [3]) veröffentlicht nunmehr im Zusammenhang seine zum Theil mit H. Schmidt und H. Strasser ausgeführten Untersuchungen über Diphenylbasen und über die Constitution der Diphenylderivate. Wir haben über das Hauptsächlichste schon berichtet [4]). Besonders enthält die Abhandlung die Aufklärung der Constitution des sog. *δ-Diamidodiphenyls*, das jetzt von G. Sch. — nach dem Wegfall der sog. β- und γ-Verbindung als *β-Diamidodiphenyl* oder *Diphenylin* bezeichnet wird. Derselbe Punkt wird auch in einer andern Publication von G. Schultz und H. Strasser [5]) behandelt. — Die Constitution des Diphenylins

1) Wien. Monatsh. **2**, 587—88 Anmerkung 2.
2) Wien. Anz. 1881, 14; Wien. Monatsh. **2**, 29.
3) Ann. Ch. **207**, 311—368.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 428, 429.
5) Berl. Ber. **14**, 612.

ergibt sich folgendermassen: Das als zweites Nitrirungsproduct des Diphenyls (in Eisessig) auftretende, in Alkohol leichter lösliche Mononitrodiphenyl [1]), vom Schmelzp. 37° hat die Constitution $C^6H^5_C^6H^4(1)NO^2(4)$. Denn wenn dasselbe mit Sn und Eisessig in das (schon bekannte) Isoamidodiphenyl verwandelt und letzteres in das (noch nicht beschriebene) Isobromdiphenyl (s. u.) übergeführt, dann dieses oxydirt wird (mit CrO^3 in Eisessig), so resultirt o-Brombenzoësäure. (Eine directe Oxydation der Isonitroverbindung lässt sich entweder nicht erzielen oder führt zu dessen Verbrennung.) Wird dies o-Nitrodiphenyl weiter nitrirt, so entsteht das sog. Isodinitrodiphenyl, Schmp. 93,5°, welches auch neben dem Di-p-nitrodiphenyl, Schmp. 233° beim Nitriren des Diphenyls oder p-Nitrodiphenyls (Schmp. 113°) sich bildet. — Die Isodinitroverbindung, reducirt, gibt Isoamidonitrodiphenyl (Schmp. 97—98°), aus dem man durch Diazotiren Isobromnitrodiphenyl (Schmp. 65°) gewinnt, welches sich zu p-Brombenzoësäure oxydiren lässt und auch durch Nitriren von p-Bromdiphenyl gewonnen werden kann. Somit hängt das Isodinitrodiphenyl einerseits mit o-, anderseits mit p-Verbindungen zusammen und enthält die beiden Nitrogruppen in verschiedenen Benzolkernen, woraus die Constitution $\begin{matrix} C^6H^4(2)NO^2 \\ |\,(1) \\ C^6H^4(4)NO^2 \end{matrix}$ und somit für das Diphenylin die folgende: $\begin{matrix} C^6H^4(2)NH^2 \\ |\,(1) \\ C^6H^4(4)NH^2 \end{matrix}$ folgt. — Die besprochenen Zersetzungsproducte sind theilweise schon bekannt, theilweise werden sie von G. S. und H. S. neu beschrieben. — Das *Isobromdiphenyl*, $C^6H^5_C^6H^4(1)Br(2)$, bildet ein hellgelbes, nach Orange riechendes Oel, welches bei 296—298° siedet und noch bei —20° flüssig ist. — *Acetyl-p-amido-p-nitrodiphenyl* bildet hellgelbe, bei 264° schmelzende Nadeln. — *p-Nitro-p-Oxydiphenyl* krystallisirt in bei 170° schmelzenden Nadeln.

Die ersterwähnte Abhandlung enthält zum Schluss eine sehr schätzenswerthe tabellarische Zusammenstellung der Derivate des Diphenyls mit Rücksicht auf deren Constitution.

In einer späteren Mittheilung zeigen H. Strasser und G. Schultz [2]), dass Diphenylin auch entsteht, wenn man in die p-Diphenylcarbonsäure zwei Nitrogruppen einführt, diese reducirt und die entstehende Amidosäure mit Kalk destillirt. — Die *p-Nitro-o-nitro-p-diphenylcarbonsäure*, $\begin{matrix} C^6H^3(2)NO^2(4)COOH \\ | \\ C^6H^4(4)NO^2 \end{matrix}$, ist ziemlich

1) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 321. 2) Ann. Ch. **210**, 191.

schwer in Alkohol löslich und krystallisirt daraus in kleinen, bei 252° schmelzenden Nadeln, welche in Aether, Eisessig und Chloroform leicht löslich sind. Das schwerlösliche *Barytsalz* bildet kleine Nadeln. Der *Methyläther*, lange, flache Nadeln, schmilzt bei 156°.

Ein drittes *Isomeres* des Benzidins und Diphenylins, wahrscheinlich *Di-o-amidodiphenyl*, entsteht nach Denselben, wenn das aus Di-p-bromdiphenyl (Schmp. 164°) entstehende Dinitrodi-p-bromdiphenyl mit Zinn und Salzsäure reducirt und aus der entstandenen Amidoverbindung die Bromatome durch monatelanges Eintragen von 5%igem Natriumamalgam herausgenommen werden. Die neue Base, ein gelbes über 360° siedendes Oel, bildet beim Erkalten eine terpentinartige klare Masse. Ihr Sulfat krystallisirt nicht. Scheint zwei durch ihre Löslichkeit verschiedene Reihen von Salzen zu bilden. In alkoholischer Lösung zeigt sie prachtvoll blaue Fluorescenz. Platinchlorid gibt kein Platinsalz. Chlorkalk erzeugt — wie bei den Isomeren — einen voluminösen rothen Niederschlag. Hingegen gibt Chlorwasser einen dunkel schmutziggrünen, Bromwasser einen weissen Niederschlag.

Ueber das Verhalten des *Benzidins* gegen Halogene machen Ad. Claus und E. Risler[1]) Angaben. Sie beschreiben die Bedingungen des Eintretens der characteristischen blauen, grünen und rothen Farbreactionen, und die Versuche die entsprechenden — unbeständigen — Körper zu isoliren. Eine Benzidinlösung, welche in 500 cc 1 mg Benzidin als HCl-salz enthält, gibt mit Bromwasser (bis zur Farblosigkeit verdünnt) noch eine grüne, durch mehr Brom rothe Färbung. Der Versuch gelingt noch bei $^1/_{100}$ mg Benzidin. Auch Jodwasser (und Chlorwasser) geben ähnliche Reactionen.

Die *rothe* Verbindung, welche sich bei *Chlor*-Ueberschuss aus salzsaurer Benzidinlösung als dicker flockiger Niederschlag bildet[2]), ist schwer rein zu gewinnen, da sie leicht sich in eine schwarze Masse verwandelt. In ganz dünnen Schichten nach dem Auswaschen im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, bildet sie ein rothes sammtglänzendes Pulver, das beim Pressen an einzelnen Stellen einen gräulichen Metallschimmer annimmt, sich in heissem Alkohol, Aether, Benzol etc., CS^2, $CHCl^3$, Eisessig löst, aber daraus wieder amorph ausscheidet. Beim Erhitzen verpufft sie. Verff. geben die Formel $C^{12}H^7Cl^3N^2O$ an und stellen eine Constitutionsformel auf.

---

1) Berl. Ber. **14**, 82. 2) Vgl. Ann. Ch. **174**, 226.

Reductionsmittel geben eine farblose krystallisirende Verbindung; NO^3H oxydirt zu gelben Krystallen.

Befindet sich das salzsaure etc. Benzidin aber in starksaurer Lösung, so verläuft die Einwirkung des Halogens ohne wesentliche Farberscheinung. Brom fällt aus stark bromwasserstoffsaurer Benzidinlösung so gut wie quantitativ das *Tetrabrombenzidin*, $C^{12}H^8Br^4N^2$, farblose glänzende, bei 284—286° schmelzende Nädelchen, welches nicht mehr basisch ist und sich in den üblichen Lösungsmitteln löst. Salpetersäure zersetzt es.

Benzidindisulfonsäure, $C^{12}H^6(NH^2)^2(SO^3H)^2$, entsteht nach P. Griess[1]), wenn Benzidin mit der doppelten Menge rauchender Schwefelsäure kurze Zeit im Oelbad auf etwa 170° erhitzt wird. Man reinigt durch mehrfaches Ausziehen mit heissem Wasser, Lösen in verdünntem Ammoniak und Wiederfällen mit Salzsäure. — Sehr kleine weisse, meist vierseitige Blättchen ohne Krystallwasser, selbst in kochendem Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether fast nicht löslich. Fast geschmacklos. Verkohlt beim Erhitzen. Die wässrige Lösung wird durch Bromwasser grün gefärbt, die Färbung verschwindet beim Erhitzen. — Das *Bariumsalz* bildet entweder, langsam aus Wasser krystallisirend, dünne Blättchen mit $5H^2O$, oder, wenn es nach dem Trocknen bei 150° mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser gekocht wird, kurze dicke Nadeln mit 2 Mol. H^2O. — Das *Silbersalz* fällt aus der Lösung des NH^3-salzes durch $AgNO^3$ als weisses, krystallinisches Pulver. — Salpetrige Säure verwandelt die in H^2O vertheilte Sulfonsäure langsam in *Tetrazodiphenylsulfonsäure*, $C^{12}H^4N^4(SO^3H)^2$ (gelblich weisse, mikroskopische Prismen), die sich mit Naphtolsulfonsäure paaren lässt. — Nebenher entsteht beim Sulfuriren eine geringe Menge einer wohl *isomeren* Säure, sechsseitige Täfelchen, die in verdünnter Salzsäure relativ löslich ist, deren Ba-salz schwerer und deren Tetrazoverbindung leichter löslich ist als die correspondirenden oben beschriebenen Verbindungen.

Tetramethylbenzidin, $\begin{matrix} C^6H^4N(CH^3)^2 \\ | \\ C^6H^4N(CH^3)^2 \end{matrix}$, entsteht nach W. Michler und S. Pattinson[2]) durch Behandeln von Dimethylanilin mit conc. H^2SO^4, oder H^2SO^4 und MnO^2 (nicht aber aus Bromdimethylanilin und Na). Man erhitzt Dimethylanilin mit dem 3—4-fachen Gewicht conc. Schwefelsäure im Oelbad auf 180—210° 6—8 Stunden lang, giesst in H^2O, fällt mit NaOH, destillirt das unangegriffene

1) Berl. Ber. **14**, 300. 2) Berl. Ber. **14**, 2161.

Dimethylanilin mit Wasserdämpfen ab, löst die roh in braunen Flocken hinterbleibende Base in Salzsäure und reinigt das auskrystallisirende Salz durch Umkrystallisiren, worauf man seine Lösung mit NH^3 fällt. Oder man reinigt die rohe Base durch Destillation. Die reine Base bildet (aus Alkohol) farblose Krystalle, welche in kaltem Alkohol und Aether schwer, leichter in heissem Alkohol löslich sind. Der Schmp. liegt bei 195°, der Sdp. über 360°. Mit Oxydationsmitteln entstehen characteristische Farberscheinungen, z. B. mit Fe^2Cl^6, $CuCl^2$, $K^2Cr^2O^7$ eine Grünfärbung. — *Salzsaures* Salz, $C^{16}H^{20}N^2$, 2HCl: weisse feine, in H^2O schwer lösliche Nadeln. *Brom-* und *jodwasserstoffsaures* Salz sind ähnlich. — Verff. erklären die Wirkung der Schwefelsäure durch Einwirkung zunächst gebildeter Dimethylanilinsulfonsäure auf weitere Base unter Bildung von H^2O und SO^2. — Ein *Platinsalz* existirt. — Dieselbe Base ist noch erhalten worden durch *Methylirung* des *Benzidins* mit Methylalkohol und Jodmethyl bei 120°. Zunächst entsteht dabei ein *Ammoniumjodür*, $C^{16}H^{20}N^2 + CH^3J$ (weisse Nadeln, in heissem Wasser schwer, in HCl leicht löslich, durch NH^3 wieder fällbar, Schmp. 263°), das man durch AgCl in das Chlorür (weisse Krystalle, leicht in H^2O und Alkohol löslich; gibt ein Platinsalz) verwandeln kann, und das mit Natronkalk destillirt in Tetramethylbenzidin und Jodmethyl zerfällt.

Dinitrotetramethylbenzidin, $C^{16}H^{18}(NO^2)^2N^2$, entsteht aus salzsaurem Tetramethylbenzidin und Natriumnitrit. Rothe bei 188° schmelzende Nadeln (aus Alkohol). Reducirbar zu *Diamidotetramethylbenzidin,* $C^{16}H^{18}(NH^2)^2N^2$, durch Sn + HCl. Schöne weisse Blättchen, dem Benzidin überaus ähnlich, Schmp. 168°, schwer in kaltem Alkohol löslich. Fe^2Cl^6 + HCl erzeugt eine violette, $K^2Cr^2O^7$ und MnO^2 eine braunrothe Färbung, die auch nach starker Verdünnung bleibt. — *Salzsaures* Salz, $C^{16}H^{22}N^4$, 2HCl: farblose in H^2O schwer lösliche Nadeln; *jodwasserstoffsaures* Salz: ähnlich *Platinsalz:* gelbes Pulver.

Ein *Tetraäthylbenzidin*, $C^{12}H^8N^2(C^2H^5)^4$, entsteht ganz analog der vorigen Verbindung aus Diäthylanilin und bildet weisse, gekrümmte, bei 85° schmelzende Nadeln. Nicht in H^2O, leicht in Alkohol und Aether löslich. Oxydationsmittel (Fe^2Cl^6, $K^2Cr^2C^7$) geben eine grüne, auf Wasserzusatz gelb werdende Färbung. — Die Base ist identisch mit der von P. W. Hofmann aus Benzidin durch Aethylirung dargestellten. $NaNO^2$ scheint eine bei 88° schmelzende Nitroverbindung (rothe Nadeln) zu erzeugen.

Diamidoditolyl. *Tetramethyldiamidoditolyl*, $\begin{array}{l}C^6H^3(CH^3)N(CH^3)^2\\ |\\ C^6H^3(CH^3)N(CH^3)^2\end{array}$, aus Dimethyl-p-toluidin, bildet weisse, bei 57° schmelzende Nadeln. Platinsalz normal.

Auf Dimethyl-o-Toluidin hingegen wirkt nach W. Michler und A. Sampaio [1]) die conc. H^2SO^4 unter denselben Bedingungen anders ein; es entsteht die entsprechende Sulfonsäure und daneben die zu erwartende Ditolylbase. Beim Sättigen mit Baryt fällt letztere aus. Der Barytniederschlag, durch überhitzten Wasserdampf, sorgfältig von Dimethyl-o-Toluidin befreit, enthält das *Tetramethyldiamidoditolyl*, $\begin{array}{l}C^6H^3(CH^3)N(CH^3)^2\\ |\\ C^6H^3(CH^3)N(CH^3)^2\end{array}$, dessen Reinigung grössere Schwierigkeiten bot (s. d. Abhandlung) und am besten durch Darstellung des Ferrocyanats und Zerlegung des letzteren mit Natronhydrat oder auch durch Ueberführung der Base in das schwer lösliche HJ-salz, sich ausführen liess. Unlöslich in H^2O, leicht in heissem Alkohol, Ligroïn und Aether, schwerer in kaltem Alkohol löslich, der es in langen bei 190° schmelzenden Nadeln absetzt. Mit Oxydationsmitteln entstehen characteristische Farbreactionen (s. Abhandlung). — Dieselbe Base entsteht auch durch Oxydation des Dimethyl-o-toluidins mit H^2SO^4 und Braunstein, durch Methylirung des o-Diamidoditolyls (ausführlich beschrieben) und durch Behandeln des *Bromdimethyl-o-toluidins* [aus Brom und o-Dimethyltoluidin in Eisessig, oder durch Methylirung des Brom-o-toluidins dargestellt; bei 244—245° siedende, mit Wasserdämpfen flüchtige Flüssigkeit von eigenthümlichem nicht unangenehmem Geruch] mit H^2SO^4 und Braunstein; dagegen gibt letzteres mit conc. H^2SO^4 erhitzt sehr geringe Mengen eines *bromirten* Tetramethyldiamidoditolyls das bei 117° schmilzt.

Die *Brenztraubensäure* reagirt mit Benzol und dessen Homologen unter dem Einflusse der H^2SO^4 in der Weise, dass der Sauerstoff der Ketongruppe als H^2O austritt und durch einwerthige Kohlenwasserstoffradicale ersetzt wird. Die Reaction verläuft glatt. Die Condensationsproducte sind leicht zu reinigen, krystallisiren und sind in kaltem Wasser schwer löslich. — *α-Diphenylpropionsäure* bildet lange, breite Nadeln (aus heissem H^2O) oder gezackte Blätter (aus $CHCl^3$) oder farblose, sich bald trübende, anscheinend rechtwinklige Würfel (aus Aether oder Alkohol); Schmp. 171—172°

1) Berl. Ber. 14, 2167.

(vergl. Thörner und Zincke [1])). *α-Ditolylpropionsäure* schiesst aus Aether oder Sprit in grossen, farblosen monoklinen Würfeln vom Schmp. 151—152° an. *α-Di-äthylphenyl-propionsäure* krystallisirt aus H^2O-freiem Aether in vierseitigen, durchsichtigen Tafeln, welche sich übereinanderlagern und auf diese Weise massige, dachförmige Krystalle bilden. Schmp. 116°. — *Dibrombrenztraubensäure* vereinigt sich mit Toluol in conc. H^2SO^4-Lösung sehr leicht. Die so entstandene *Methyldibromatrolactinsäure* (derbe Prismen aus Aether oder feine Nadeln aus $CHCl^3$; Schmp. 163°) spaltet sich beim Erwärmen mit H^2O in CO^2 und *Methylacetophenonbromür* (farblose, breite, mit H^2O-dämpfen flüchtige Blätter oder Nadeln; Schmp. 55°). Mittelst Na-Amalgam lässt sich die Methyldibromatrolactinsäure zu *Methylatrolactinsäure* reduciren. Letztere Säure löst sich in H^2O leicht auf; sie bildet durchsichtige, vierseitige, lange Tafeln und ist auch in Aether und Chloroform sehr leicht löslich. C. Böttinger [2]).

F. Strohmer [3]) wies in der Fichtenlohe (Stammrinde von Abies excelsa D. C.) neben einer eigenthümlichen *Fichtenrindengerbsäure Ellagsäure* nach.

J. Oser und W. Kalmann [4]) führten die *Tetrahydroellagsäure* [5]), $C^{14}H^{10}O^8$, durch Schmelzen mit Aetzkali in eine *isomere* Verbindung $C^{14}H^{10}O^8$ über. Die Letztere hat eine grünlichgelbe Farbe, ist im H-Strom schwierig sublimirbar und zersetzt sich oberhalb 230° völlig. Krystallinisch. In H^2O in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich. Alkohol und Aether nehmen die Verbindung ebenfalls auf. In Alkalien löst sich der Körper zunächst mit olivengrüner Farbe, sobald aber Alkali überschüssig vorhanden ist, tritt (besonders beim Schütteln mit Luft) carminrothe Färbung ein, welche durch CO^2 nicht verändert wird, durch die geringsten, überschüssigen Mengen stärkerer Säuren aber sofort in Gelb umschlägt. Verff. empfehlen deshalb die Lösung der neuen Säure als *Indicator* bei Soda- und Potaschebestimmungen, und da kohlensaures Mg und -Ca ebenfalls die erwähnte Rothfärbung bewirken, so lässt sich auch die gebundene CO^2 des Wassers mit Benutzung des neuen Indicators titrimetrisch bestimmen.

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 397.
2) Berl. Ber. **14**, 1595.
3) Wien. Monatsh. **2**, 539.
4) Wien. Anz. 1881, 12; Wien. Monatsh. **2**, 50.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 315.

DIPHENYLMETHAN- UND DIBENZYLGRUPPE.

Diphenylmethan. Das *Benzhydrolacetat*, $(C^6H^5)^2CH(OC^2H^3O)$, ist nach Camille Vincent[1]) nicht flüssig, sondern bildet prächtige, centimeterlange, orthorhombische glatte Prismen vom Schmp. 41,5°.

Dimethylamidodiphenylmethan, vgl. bei Triphenylmethan (O. Fischer).

Das *Tetramethyldiamidodiphenylmethan*, $CH^2\begin{cases}C^6H^4N(CH^3)^2\\C^6H^4N(CH^3)^2\end{cases}$, wird gewonnen durch Erhitzen von Methylal- (statt Formaldehyd) mit Dimethylanilin und (der vom letzteren angewandten gleichen Menge) Chlorzink auf 100—120°, und durch Krystallisation aus Alkohol oder Ligroïn, weiter noch durch Destillation gereinigt; es destillirt unzersetzt in der Nähe der Thermometergrenze. Dicke vierseitige Tafeln oder glänzende Blättchen. Schmp. 90°. Oxydationsmittel geben Farbreactionen (Chloranil einen blauen aber unechten Farbstoff). Identisch mit der neuerdings auf verschiedenen Wegen dargestellten gleichbenannten Base[2]).

Als *Nebenproduct* bei der *Darstellung* des **Dibenzyls aus** Aethylenchlorid, Benzol und Chloraluminium[3]) hat R. D. Silva[4]) mit Léon Roux *Aethylbenzol* und verschiedene andere noch ungenügend studirte Körper aufgefunden.

N. Zinin[5]) theilt mit, dass bei der trockenen Destillation das **Benzoïn** sich nach folgender Gleichung zersetze: $3C^{14}H^{12}O^2 = 2C^6H^5CHO + \underset{\text{(Benzil)}}{C^{14}H^{10}O^2} + \underset{\text{(Desoxybenzoïn)}}{C^{14}H^{12}O} + H^2O$. Dasselbe findet statt beim Leiten des Dampfes durch eine erhitzte Röhre, wobei schon Liebig Benzaldehyd beobachtet hat. — Conc. H^2SO^4 führt es glatt in Benzil über; ebenso wirkt verdünnte H^2SO^4 bei höherer Temperatur, wobei auch ein wenig des von Limpricht schon beobachteten Lepidens entsteht. — *Tetrachlorbenzil* wird durch Schwefelsäure glatt in Benzyl übergeführt. (Tetra?)-Chlorbenzil (»le chlorobenzile«) im Eisessig wird mit Zinkfeile bei gemässigter Einwirkung ganz in Desoxybenzoïn, bei heftiger Einwirkung in Stilben übergeführt.

Ditolyläthylen, $C^7H^7\text{_}C^2H^4\text{_}C^7H^7$, entsteht durch Einwirkung

1) Bull. soc. ch. **35**, 304.
2) O. Fischer, Ann. Ch. **206**, 83.
3) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1879, 440.
4) Bull. soc. ch. **36**, 24.
5) Mel. ph. ch. **11**, 163.

von Toluol auf Aethylenbromid bei Gegenwart von $AlCl^3$ als Hauptproduct. Es siedet zwischen 297—300°, ist von öliger Consistenz, bräunlich gefärbt und liefert bei der Oxydation mittelst Chromsäuremischung ein Gemenge von *Iso-* und *Terephtalsäure,* so dass anzunehmen ist, der Kohlenwasserstoff sei entweder asymmetrisch constituirt, oder aber ein Gemisch aus zwei fast bei gleicher Temperatur siedenden Isomeren, vorausgesetzt, dass die Aethylengruppe bei der Oxydation gerade in der Mitte gespalten wird. C. Friedel und M. Bahlsohn [1]).

p-Benzyldiphenyl, $C^{19}H^{16}$, erhielt Guido Goldschmidt [2]) durch Erwärmen von Benzylchlorid und Diphenyl mit Zinkstaub auf dem Wasserbade (Zincke'sche Reaction [3])). Der Kohlenwasserstoff krystallisirt aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 85°; Sdp. 285—286° bei 650 mm. Benzol, Aether und heisser Eisessig lösen reichliche Mengen der Verbindung. Brom, conc. HNO^3 und H^2SO^4 liefern keine definirbaren Producte, mit letzterer gibt $C^{19}H^{16}$ eine blaue Farbreaction. Chromsäuregemisch ($K^2Cr^2O^7 + H^2SO^4$) greift nicht an, dagegen oxydirt Chromsäure in concentrirter Eisessiglösung den Körper zu *p-Phenylbenzophenon* (atlasglänzende Blättchen vom Schmp. 104°), welches bei weiterer Oxydation durch Chromsäure in die *p-Benzoylbenzoësäure* [4]) (Schmp. 194—195°) übergeführt wird. (Beim Zersetzen des Ba-salzes dieser Säure durch Salzsäure werden Ba-haltige Niederschläge [anscheinend saure Salze] der Benzoylbenzoësäure erhalten). — Ausser p-Benzyldiphenyl entsteht bei der erwähnten Reaction noch *Isobenzyldiphenyl* (wahrscheinlich die o-Verbindung), welches aus Alkohol in monoklinen Nadeln vom Schmp. 54° krystallisirt; Sdp. 283—287° bei 650 mm. Oxydationsmittel greifen bei mässiger Concentration der Lösungen nicht an; in concentrirten Lösungen dagegen scheint völlige Verbrennung einzutreten. — Fluoren und Benzylchlorid reagiren bei Gegenwart von Zinkstaub erst bei höherer Temperatur auf einander; es entsteht *Benzylfluoren,* $C^{20}H^{16}$, weisse Blättchen (ca 5 % Ausbeute). Phenanthren gibt analog *Benzylphenanthren*, $C^{21}H^{16}$, welches bei der Oxydation zerfällt unter Bildung von Phenanthrenchinon und Benzoësäure. Stilben liefert dicke Oele, welche an definirbaren Producten nur eine kleine Menge *Anthracen* enthalten.

Natürliches Thymol und Benzylchlorid vereinigen sich unter

1) Bull. soc. chim. **35**, 53.
2) Wien. Anz. 1881, 152; Wien. Monatsh. **2**, 432.
3) Ann. Ch. **159**, 367; **161**, 93.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 411.

dem Einfluss des Chlorzinks in der Wärme zu *Benzylthymol*, $C^6H^2(CH^3)(C^3H^7)(C^7H^7)(OH)$, und *Dibenzylthymol*. Ersteres siedet bei 255° (8 mm Druck), sein Acetyläther kocht bei 245° (8 mm Druck; letzteres bildet Blättchen oder Nadeln (Schmp. 76°) und liefert einen in Nadeln krystallisirenden Acetyläther (Schmp. 82 bis 85°). Beide Benzylthymole sind unlöslich in Wasser und kaustischen Alkalien; sie färben sich beim Kochen mit $FeCl^3$ roth. *Benzylthymolmethyläther;* harte, glänzende Prismen, farb- und geruchlos; Schmp. 89—90°. *Benzylthymolbenzoësäureäther* krystallisirt nur schwierig; er erweicht bei 60° und schmilzt zwischen 75 und 80°. — Der Methyläther des Dibenzylthymols [1]) ist flüssig. Kocht man die oben erwähnte Acetylverbindung (Schmp. 82—85°) mit Alkali, so scheidet sich eine krystalline Masse von der empirischen Formel des Dibenzylthymols, aber vom Schmp. 112° (statt 76°) ab. G. Mazzara [2]).

Desoxybenzoïn etc. Ausser den zwei schon beschriebenen *Dinitrodesoxybenzoïnen* [3]) hat P. Golubew jetzt noch ein *drittes* aufgefunden [4]). Die α-Verbindung schmilzt bei 112—114° (nicht 114—116°) und ensteht am reichlichsten; dann folgt die γ-Verbindung, welche in Alkohol am wenigsten löslich und bei 154—155° schmilzt; in geringster Menge entsteht die bei 124—125° schmelzende β-Verbindung. Vgl. das vorigj. Referat.

Vermeintliche *Base* $C^6H^5_CO_CH^2_C^6H^4_N(CH^3)^2$: siehe bei Dimethylanilin pag. 258.

Lässt man das Chlorid der Phenylessigsäure, $C^6H^5CH^2COCl$, auf Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken, so erhält man in reichlicher Menge *p-Methyldesoxybenzoïn*, $C^6H^5_CH^2_CO_C^6H^4_CH^3$, feine, weisse, bei 107,5° schmelzende Blättchen, leicht in Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol und Chloroform löslich. Siedet über 360° unzersetzt. Durch NO^3H entstehen p-Toluylsäure und Terephtalsäure. — Mit HJ und P bei 160—170° wird *p-Tolylbenzylmethan*, $C^6H^5_CH^2_CH^2_C^6H^4_CH^3$ (p-Methyldibenzyl) gebildet, bei 27° schmelzende, bei 286° siedende Blätter von gleicher Löslichkeit wie vorige Verbindung. *p-Tolylbenzylcarbinol*, $C^6H^5_CH^2_CH(OH)_C^6H^4_CH^3$, entsteht aus dem Keton durch alkoholische Natriumlösung. Schmilzt bei 66°, destillirt über 360° kleine zu Warzen geordnete Nadeln. Daneben entsteht eine ein-

---

1) Ohne analytische Belege!
2) Gazz. ch. it. **11**, 346; 433.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 448.
4) Berl. Ber. **14**, 2067; J. d. russ. phys. chem. Gesellsch. 1881, (I), 23.

basische Säure $C^{19}H^{20}O^{2}$, dünne, weisse Nadeln vom Schmp. 92,5°. — Durch Kochen des Carbinols mit verdünnter Schwefelsäure (1 : $4H^{2}O$, 1/2 h) entsteht *p-Methylstilben*, $C^{6}H^{5}$_CH=CH_$C^{6}H^{4}$_CH^{3}, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 117°, in Alkohol nicht leicht löslich, unzersetzt destillirend. (W. Mann [1])).

Isomere **Dibenzyldicarbonsäuren** $C^{14}H^{12}(COOH)^{2}$ (C. L. Reimer [2])). Wird das vom Verf. früher beschriebene [3]) Stilbendicarbonsäureanhydrid, $C^{6}H^{5}$_C_CO / ‖ / $C^{6}H^{5}$_C_CO >O, mit nascirendem Wasserstoff (Na-amalgam in warmer alkalischer Lösung) behandelt, so resultiren *zwei* isomere Dibenzyldicarbonsäuren, davon die β-Säure meist in überwiegender Menge. Man neutralisirt das Reactionsproduct mit HCl und setzt $BaCl^{2}$ zu, wodurch das Ba-salz der α-Säure sich grösstentheils ausscheidet, das der β-Säure völlig gelöst bleibt.

α-Säure. Wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol löslich. Aus Wasser harte, dicke Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser, aus verdünnter Essigsäure feine Nadeln, aus Benzol oder Aether grosse rautenförmige Tafeln. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 183°, wird sogleich wieder fest und schmilzt dann wieder bei 222°, indem sie in ihr Anhydrid (amorphe, gelbliche, tiefgrün fluorescirende Masse, unzersetzt sublimirbar) übergeht. — Die Salze sind meist schwer löslich. Die Säure ist identisch mit Franchimonts Dibenzyldicarbonsäure oder *Diphenylbernsteinsäure* (aus $C^{6}H^{5}$_CHBr_$COOC^{2}H^{5}$ + KCN),
$C^{6}H^{5}$_CH_COOH
|
$C^{6}H^{5}$_CH_COOH [4]).

Die β-*Säure* wird aus siedendem Alkohol in kleinen Nadeln erhalten, Schmp. 229°. Unlöslich in $H^{2}O$, sehr schwer in Benzol und Eisessig löslich. Das K-, NH^{4}-, Ca- und Ba-salz sind leicht, das Ag- und Cu-salz sehr schwer löslich. Die beiden Säuren lassen sich *in einander überführen.* Die α-Säure geht bei mehrstündigem Erhitzen mit Salzsäure auf 200° vollständig in die β-Säure über; die letztere, mit überschüssigem Barytwasser auf 200° erhitzt, bildet die α-Säure zurück (deren Ba-salz, weil schwer löslich, auskrystallisirt); und wenn die β-Modification geschmolzen wird, so resultirt im Wesentlichen das Anhydrid der α-Modification.

1) Berl. Ber. **14**, 1645; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1879, 424.
2) Berl. Ber. **14**, 1802.
3) Berl. Ber. **13**, 742; Jahresber. f. r. Ch. 1880, 429.
4) Berl. Ber. **5**, 1048; Jahresber. f. r. Ch. 1873, 363.

Die Analogie der beiden Verbindungen mit den beiden Hydrobenzoïnen liegt nahe. C. R. ist geneigt, die folgenden Formeln anzunehmen:

$$\begin{array}{c} C^6H^5_CH_COOH \\ | \\ C^6H^5_CH_COOH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C^6H^5_C(COOH)^2 \\ | \\ C^6H^5_CH^2 \end{array}$$

α-Säure β-Säure.

Die Gründe hierfür werden discutirt, wobei auch bezüglich der Uebergänge auf die Analogie mit dem Verhalten der *Maleïn-* und *Fumarsäure* aufmerksam gemacht wird. Dass die Stilbendicarbonsäure (-Diphenylmaleïn- oder -fumarsäure) keine solche Umwandlungen zulässt, spricht nach C. R. gegen die Fittig'sche Auffassung der bez. Isomerieverhältnisse.

Von den *Derivaten* werden beschrieben:

α-Aethyläther: Silberglänzende Nadeln, sehr leicht löslich in Alkohol, Schmp. 84—85°.

β-Aether: kleine, glanzlose Nadeln, leicht in heissem, wenig in kaltem Alkohol löslich. Schmp. 136°.

Dinitro-α-Säure: amorph, + $1H^2O$, schmilzt über 100° allmälig, wird bei 150° wieder fest und schmilzt wieder bei 226°. Leicht löslich in Alkohol.

Dinitro-β-Säure: Schmp. 242°, sehr schwer in Alkohol löslich.

Beide Säuren liefern beim Erhitzen mit Kalk Dibenzyl und dessen Zersetzungsproduct; beide sind schwer oxydirbar, am besten durch CrO^3 in Eisessig, wobei die β-Säure Benzoësäure, die α-Säure ausserdem noch eine andere Säure in geringer Menge liefert. Analog verhalten sich die Nitroverbindungen. Conc. H^2SO^4 führt bei 130—140° beide Säuren über in bei 202° schmelzendes in Prismen aus Alkohol krystallisirendes *Dibenzyldicarbonid*, $C^{16}H^{10}O^2 = C^{16}H^{14}O^4—2H^2O$; bei vorsichtigem Erwärmen bleibt die α-Säure zunächst unverändert.

Das Dicyanstilben [1]) wird durch nascirendem Wasserstoff reducirt zu einer Substanz, welche *Dicyandibenzyl* ist, da sie beim Verseifen mit HCl bei 200° Dibenzyldicarbonsäure gibt (die α-Säure könnte natürlich zuerst auch entstanden sein).

Benzyloxyphenylessigsäure, $C^7H^7_C^6H^4_O_CH^2_COOH$, erhielt Mazzara [2]) durch Erhitzen von Benzylphenol (12 Th.) mit Monochloressigsäure (7 Th.) bis zum Schmelzen, unter allmählichem Zusatz von Kalilauge (50 Th. spez. Gew. 1,35) zur geschmolzenen Masse. Farb- und geruchlose, in Aether und Alkohol lösliche Nädelchen vom

1) S. Jahresber. f. r. Ch. 1880, 429. 2) Gazz. ch. it. **11**, 436.

Schmp. 100°. -- In ähnlicher Weise stellte Verf. aus Benzylkresol *p-Methylbenzyloxyphenylessigsäure*, $\left.\begin{matrix}CH^3\\C^7H^7\end{matrix}\right\rangle C^6H^3_O_CH^2_COOH$, dar. Zu Warzen vereinigte Nadeln vom Schmp. 109—111°; löslich in Alkohol und Aether.

Lophin. Die beiden von Rochleder [1]) durch Schmelzen von Hydrobenzamid mit Aetzkali erhaltenen Substanzen *Benzolon*, $C^{22}H^{16}O^2$, und *Benzostilbin*, $C^{31}H^{22}O^2$, sind von Henry M. Rau [2]) untersucht worden, wobei sich ergeben hat, dass sie zunächst nicht wirklich verschieden, dann aber weiter mit Lophin identisch sind; ihr Stickstoffgehalt wurde vielleicht desshalb übersehen, weil Lophin über erhitzten Natronkalk unzersetzt destillirt. Die Abänderung der Versuchsbedingungen liefert keine anderen isolirbaren Körper als das — gegen Kali sehr beständige — Lophin; bei nicht zu hoher Temperatur der Kalischmelze erhält man eine ausgezeichnete *Ausbeute* an Lophin, mindestens eine so gute wie bei der Destillation des Hydrobenzamids für sich.

Tetraphenyläthylen, siehe bei Triphenylmethan. *Dibenzyldiphenyl*, $C^{12}H^8(CH^2C^6H^5)^2$, vgl. Dibenzoyldiphenyl.

TRIPHENYLMETHAN.

H. Schwarz [3]) macht ausführliche Mittheilungen über die Darstellung des **Triphenylmethans** etc. aus Benzol, Chloroform und Al^2Cl^6. E. und O. Fischer [4]) machen in Folge dessen darauf aufmerksam, dass dies Verfahren längst bekannt [5]) ist, und berichtigen einige Angaben von H. S. Als neu hat Letzterer das Auftreten von kleinen Mengen *Tetraphenyläthylen* beobachtet. Zur Darstellung des *Triphenylcarbinols* empfehlen E. und O. F., das Triphenylmethan in der fünffachen Menge Eisessig zu lösen, und unter Erwärmen auf dem Wasserbad allmälig einen Ueberschuss von Chromsäure zuzufügen, bis eine mit H^2O gefällte Probe sofort Krystalle abscheidet, welche beim Kochen nicht mehr schmelzen. Ausbeute 85—90 %.

Die reichhaltigen Untersuchungen O. Fischer's über **Condensationsproducte aromatischer Basen**, über welche schon wiederholt berichtet worden ist [6]), sind von Demselben jetzt übersichtlich und

1) Ann. Ch. **41**, 93.
2) Berl. Ber. **14**, 443.
3) Berl. Ber. **14**, 1516.
4) Berl. Ber. **14**, 1942.
5) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 273; 1878, 402.
6) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1876, 303; 1877, 445; 1878, 408, 411; 1879, 442, 444; 1880, 440 ff.

ausführlich zusammengestellt [1]). Ausführlich beschrieben werden im *Abschnitt I:* die Darstellung des *Monobenzoyldimethylanilins* [2]), dessen *Nitro*verbindung und *Benzhydrol;* des *Benzoyldimethyl-o-Toluidins* (glänzende Spiesse, Schmp. 67°), des *Dimethylanilinphtaleïns* und *Phtalgrüns.* Beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) mit Dimethylanilin (2 Mol.) und P^2O^5 oder $ZnCl^2$ (soviel wie Dimethylanilin) während einiger Stunden auf 100°, dann während 4 Stunden auf 120—125° (nicht 160—180°) entsteht wesentlich das *Dimethylphtaleïn.* Die dunkelblaugrüne, erstarrte Masse wird in heisser, verdünnter Säure gelöst, mit conc. Natronlauge gefällt, das Dimethylanilin durch einen kräftigen Dampfstrom abgetrieben, dann der getrocknete Rückstand mehrfach aus Benzol oder Alkohol unter Benutzung von Thierkohle umkrystallisirt. Das Phtaleïn bildet dann lange, dicke, farblose Prismen oder spitze, rhomboëderähnliche Krystalle, die leicht in Benzol und Toluol, etwas schwerer in Aether, sehr schwer in Ligroïn, nicht in H^2O, ziemlich schwer in Alkohol und Holzgeist löslich sind. Schmp. 190—191°, destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Ausbeute 50 % der Theorie. Conc. H^2SO^4 löst beim Erwärmen mit rothvioletter Farbe. Von Salzen werden die zwei salzsauren Salze und Platinsalze, das Pikrat und das Jodmethylat ($C^{24}H^{24}N^2O^2$, $2CH^3J$, farblose, bei 185° schmelzende Nadeln) beschrieben. Die *früheren Angaben* über das Phtaleïn etc. [3]) waren ungenau, weil es nicht vom (gleich zusammengesetzten) Phtalgrün getrennt war. — Die *Hexanitroverbindung,* gelbe derbe Krystalle, zersetzt sich gegen 230° (schmilzt also nicht bei 190—193°) [4]). Beim Schmelzen mit Kali gibt das Phtaleïn ausser der angegebenen Phtalsäure auch Benzoësäure, aber kein dem Dioxybenzophenon correspondirendes Product. — Das zugehörige *Phtalin,* durch Reduction der salzsauren Lösung des Phtaleïns mit Zinkstaub (bis Natronlauge von letzterem Nichts mehr abscheidet), Fällen mit heissem Na^2CO^3, und Neutralisiren mit sehr verdünnter Schwefelsäure erhalten, bildet schöne glänzende Blättchen oder dicke Körner; es besitzt den Character einer Amidosäure, ist in Aether und Benzol leicht, in Ligroïn schwer, auch in Alkohol ziemlich schwer löslich. Färbt sich beim Aufbewahren leicht schwach gelblich; schmilzt nicht ganz scharf bei 200°. Bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. Conc. H^2SO^4 löst mit blauvioletter Farbe. Bei der Destillation mit Barythydrat erhält man *Tetra-*

1) Ann. Ch. **206,** 83 ff.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 444.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 303.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 445.

methyldiamidotriphenylmethan, das durch Ueberführung in Bittermandelölgrün (durch Chloranil) nachgewiesen wird. (Schöne Reaction auf das Phtalin!) — Beim Erhitzen von *Phtalsäurechlorid* mit Dimethylanilin und Chlorzink entstehen neben obigem Phtaleïn noch *Tetramethyldiamidodimethylmethan* und das *Phtalgrün* (deren Trennung theils durch Benzol-Ligroïn, theils durch Kochen mit Zinkstaub und Behandeln des Basengemischs mit Aether erreicht wird, siehe Abhandlung). Von ersterer Substanz erhält man weniger als mittelst Phtalsäure. Das *salzsaure Phtalgrün* besitzt die Zusammensetzung $C^{24}H^{24}N^2O^2$, HCl, ist also isomer mit dem salzsauren Phtaleïn. Bildet aus Alkohol grüngelbe, mikroskopische Nädelchen, ist in H^2O ziemlich schwer löslich; mit Chlorzink bildet es ein in Wasser mit lebhaft grüner Farbe lösliches Doppelsalz (messinggelbe Nadeln), dessen Lösungen Seide prächtig und echt grün färben. — Die *Leukobase des Phtalgrüns*, $C^{24}H^{24}N^2O$, ist wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Aether leicht darzustellen und wird aus Benzoläther in harten, glänzenden, kleinen Prismen vom Schmp. 235—236° erhalten. Oxydationsmittel bilden das Grün zurück; auch der Sauerstoff der Luft wirkt langsam in dieser Richtung. HNO^3 bildet Phtalsäure.

Die Constitution dieser Verbindungen gibt O. F. durch folgende Formeln wieder, an welchen die Bildungsweisen näher besprochen werden:

$$C\begin{cases}-C^6H^4N(CH^3)^2\\-C^6H^4N(CH^3)^2\\-C^6H^4CO\\-O\end{cases};\qquad C\begin{cases}-C^6H^4N(CH^3)^2\\-C^6H^4N(CH^3)^2\\-C^6H^4COOH\\-H\end{cases};$$

Dimethylanilinphtaleïn -Phtalin

$$C^6H^4\begin{matrix}\diagup C(OH)(C^6H^4N(CH^3)^2)\diagdown\\ \diagdown CO \qquad\qquad\qquad\qquad \diagup\end{matrix}C^6H^3N(CH^3)^2$$

Phtalgrün,

$$C^6H^4\begin{matrix}\diagup C(C^6H^4N(CH^3)^2)\diagdown\\ \diagdown C(OH) \qquad\qquad\quad \diagup\end{matrix}C^6H^3N(CH^3)^2$$

Leukophtalgrün.

Die *früher* mitgetheilten Formeln [1]) *fallen fort.*

Im *II. Abschnitt* bespricht O. F. die Condensationsproducte von Alkoholen (*Benzalkohol* und *Benzhydrol*) mit tertiären aromatischen Basen. Benzylalkohol erzeugt sehr wahrscheinlich das *Dimethylamidodiphenylmethan*, $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}C^6H^4N(CH^3)^2$ [2]); Benzhydrol

1) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 303; 1877, 445. 2) Berl. Ber. **10**, 2078.

bildet (bei 150° durch P^2O^5 oder $ZnCl^2$ in 2 St.) das in farblosen oder langen Prismen vom Schmp. 132° krystallisirende *Dimethylamidotriphenylmethan:*

$$\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\Big\rangle CH(OH) + C^6H^5N(CH^3)^2 = H^2O + \begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\Big\rangle CH\text{-}C^6H^4N(CH^3)^2,$$

eine schwache Basis, deren HCl- und H^2SO^4-salz krystallisirt erhalten werden können, und deren *Platinsalz* normal zusammengesetzt ist (gelbe Nadeln). — Mit CH^3J gibt es ein *Jodmethylat,* $C^{21}H^{21}N$, CH^3J, farblose glänzende, bei 184—185° schmelzende Blättchen, identisch mit dem unten beschriebenen Methylirungsproduct des Amidotriphenylmethans. — Da das Dimethylamidotriphenylmethan durch Oxydation keinen Farbstoff gibt, so scheinen von den drei Benzolkernen des Triphenylmethans mindestens zwei Amidogruppen enthalten zu müssen, ehe Farbstoffbildung möglich ist.

Abschnitt III: Condensationsproducte der Aldehyde mit tertiären Basen. Die Condensation erfolgt für fette wie aromatische Aldehyde nach demselben synthetischen Prinzip: 1 Mol. Aldehyd + 2 Mol. Base — 1 Mol. H^2O. *Methylal, Dimethylanilin* und Chlorzink liefern so Tetramethyldiamidodiphenylmethan (siehe dies, bei Diphenylmethan). — *Chloral* und *Dimethylanilin* wirken auf $ZnCl^2$-Zusatz so auf einander ein, dass nicht nur das Sauerstoffatom, sondern auch die Chloratome des ersteren in Reaction treten; ausserdem wird durch eine Spaltung des Chlorals etc. *Hexamethyltriamidotriphenylmethan* gebildet. Als Reactionsproduct wurde eine Verbindung $C^{42}H^{51}N^5 + H^2O$, vielleicht ein substituirtes Pentaphenyläthan $C^2H[C^6H^4N(CH^3)^2]^5$, das farblose verwitternde Nadeln bildet, beobachtet. Oxydationsmittel führen sie in einen schmutzig grünblauen Farbstoff über. — Die Reaction zwischen *Bittermandelöl* und *Dimethylanilin* ist schon besprochen worden [2]).

Ueber die Herstellung des *Leukomalachitgrüns (Tetramethyldiamidotriphenylmethans)* liegen detaillirte Angaben vor, ebenso über seine Eigenschaften, seine Salze, sein *Jodmethyl,* ein *Hexanitroproduct* und eine *Sulfonsäure* (die durch Oxydation das »*Helvetiagrün*« des Handels gibt); ferner über das *Bittermandelölgrün* [3]) selbst (das besonders glatt auch durch Oxydation der Leukobase mit Chloranil gewonnen wird) über die zugehörige Farbbasis und ihre Salze [4]). Hiervon sei nur erwähnt, dass das *Sulfat*, $C^{23}H^{24}N^2$,

---

1) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1879, 436 und 445.

2) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1879, 442.

3) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1879, 442; 1878, 409.

4) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1880, 443.

$H^2SO^4 + H^2O$, 6—8 mm dicke, flächenreiche, cantharidengrüne Krystalle, auch Prismen bildet, dass einem (zweiten) *Chlorzinkdoppelsalz* die Formel $C^{23}H^{24}N^2 + ZnCl^2 + H^2O$ zukommt (das andere von Döbner[1] beschriebene ist das technische Product), dass das Pikrat die Formel $C^{23}H^{24}N^2 + 2C^6H^3N^3O^7$ besitzt (nach Döbner enthält es nur 1:1 Mol.) und dass bei der Bereitung des Jodmethylats anscheinend die Carbinolgruppe ätherificirt wird, bei zu hohem Erhitzen 130—140°) ferner theilweise Reduction zu Tetramethyldiamidotriphenylmethan eintritt. — Letzteres kann auch aus Benzalchlorid (1 Mol.) und Dimethylanilin (2 Mol.) mit $ZnCl^2$ dargestellt werden; das Bittermandelölgrün aus Benzoësäureanhydrid, Dimethylanilin und $ZnCl^2$; auch aus Benzoylchlorid und den beiden anderen Materialien. — Ueber die Derivate des *Cuminols*[1] ist schon berichtet; die freie *Cuminolbase* krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen, bei 118—119° schmelzenden Nadeln oder Prismen. Auch *Salicylaldehyd* wirkt ein auf Dimethylanilin, ferner *Bittermandelöl* auf *methylirte Toluidine*[3] und *Furfurol* auf *Dimethylanilin*. In letzterem Fall entsteht das *Tetramethyldiamidofurfurdiphenylmethan*, $C^{21}H^{24}N^2O$, schwach gefärbte, an der Luft sich bräunende Nadeln vom Schmp. 83°, welches durch starke Oxydationsmittel in grüne Farbstoffe verwandelt wird, die gelber und weniger beständig als Malachitgrün sind; die Base bildet Pt- und Au-salze, ein Pikrat (1:2 Mol.) und anscheinend ein Additionsproduct mit 1 Mol. Brom.

Endlich werden in *Abschnitt IV* von O. F. die Condensationsproducte von Aldehyden etc. mit *primären* aromatischen Basen beschrieben, die ihm dadurch darzustellen gelungen ist, dass er die Amidogruppen derselben durch Anlagerung starker Säuren schützte. Die mit Aldehyden entstehenden Basen treten dann nochmals mit Aldehyden (wie Anilin etc.) zu neutralen Verbindungen zusammen, z. B. zu $C^6H^5\text{_}CH(C^6H^4NH^2)^2$. Bei *Diamidotriphenylmethan* erhält man nach schon mitgetheilter Vorschrift 80 % der theoretischen Ausbeute. Beim Erhitzen des salzsauren Salzes auf 150° oder der alkoholischen Lösung der Base mit Chloranil resultirt das *Benzalviolett*, dessen HCl-salz dem Fuchsin analog constituirt ist:

$$\begin{matrix} C^6H^5 & & C^6H^4 \\ & >C< & | \\ NH^2C^6H^4 & & NH^2Cl \end{matrix}$$

. Beim Methyliren des Diamidotriphenylmethans resultirt das *Jodid* $C^{25}H^{32}N^2J^2$ (farblose Blättchen oder Nadeln),

1) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1880, 443. 3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 441.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 442.

welches bei 218—222° schmilzt unter Entweichen von Jodmethyl und Bildung des Leukobittermandelölgrüns (S. o.). — Durch Diazotiren wird es in Triphenylmethan $C^{19}H^{16}$, resp. in *Dioxytriphenylmethan* $C^{19}H^{14}(OH)^2$ verwandelt. Letzteres bildet zolllange, schwach gelb gefärbte Nadeln oder Prismen vom Schmp. 160—161°, ist wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und ist identisch mit dem Döbner'schen [1]) Dioxytriphenylmethan; wird dem entsprechend leicht zu Benzaurin oxydirt.

Ueber das aus Benzhydrol und salzsaurem Anilin entstehende *Amidotriphenylmethan* ist auch schon berichtet worden [2]). — Zum Schluss stellt O. F. die beobachteten Gesetzmässigkeiten zusammen und weist darauf hin, dass bei allen diesen zahlreichen Synthesen die Amidogruppen sich zum Verbindungskohlenstoff stets in *Parastellung* stellen; ist letztere besetzt, so erfolgt keine derartige Condensation.

In einer späteren Publication beschreibt Otto Fischer [3]) noch *Salze* des *Bittermandelölgrüns*, das *Oxalat* des *Tetraäthylamidotriphenylcarbinols*, $C^{27}H^{32}N^2 + C^2O^4H^2 + H^2O$ (grosse, goldglänzende, aus dicken Prismen zusammengesetzte Aggregate, welche gepulvert über H^2SO^4 mattblaugrün werden; das Salz ist von technischer Wichtigkeit weil es eine gelbere Nüance besitzt als das Malachitgrün); die schon oben erwähnte Verbindung aus Salicylaldehyd, feinere aus p-Oxybenzaldehyd und aus p-Nitrobenzaldehyd einerseits, Dimethylanilin andrerseits. Die *Salicylverbindung* krystallisirt aus Benzol-Ligroïn in farblosen, bei 127—128° schmelzenden Krystallrosetten und hat die Formel $C^6H^4(\overset{1}{O}H)\text{-}\overset{2}{C}H\langle{}^{C^6H^4N(CH^3)^2}_{C^6H^4N(CH^3)^2}$; sie ist gleichzeitig Base und Phenol, und wird durch schwache Oxydationsmittel (PbO^2 und MnO^2) zu einem grünen Farbstoff, dem »*Salicylaldehydgrün*«, welches gelber als Malachitgrün färbt und noch Phenolnatur besitzt. Die *Acetylverbindung* der Leukobase krystallisirt aus Alkohol in irisirenden Blättchen vom Schmp. 144°; oxydirt gibt sie auch Grün.

Die *Leukobase* aus *p-Oxybenzaldehyd* bildet glänzende, bei 163° schmelzende, sich leicht röthlich färbende Krystalle, leicht in Benzol, schwer in Ligroïn löslich; Alkalisalze farblos. Zusammensetzung $C^{23}H^{26}N^2O$. Gibt bei der Oxydation mit Chloranil in alkoholischer Lösung eine schön violettrothe, durch Essigsäure oder

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 448, 449.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 441.
3) Berl. Ber. 14, 2520.

verdünnte Mineralsäuren intensiv grün werdende Färbung. O. F. erklärt dies Verhalten daraus, dass die OH-Gruppe zur Carbinolgruppe in Parastellung steht.

Wird p-Nitrobenzaldehyd mit Dimethylanilin und Chlorzink auf dem Wasserbad condensirt, so entsteht das *p-Nitro-tetramethyldiamidotriphenylmethan*, $(NO^2)C^6H^4_CH\langle{}^{C^6H^4N(CH^3)^2}_{C^6H^4N(CH^3)^2}$, welches aus Toluol-Alkohol in goldgelben Blättern vom Schmp. 176—177° auskrystallisirt, in Alkohol und Ligroïn schwer löslich, in H^2O unlöslich ist und farblose Salze bildet; das *Jodmethylat* $C^{23}H^{25}N^3O^2$, $2CH^3J + H^2O$ bildet schwachgelbe, bei 220° unter Zersetzung schmelzende Nadeln. — Durch Zinkstaub geht sie über in *Tetramethylparaleukanilin*, farblose Blättchen oder grössere Rosetten, in Benzol und Toluol leicht, in Ligroïn und Alkohol schwer löslich, welche bei 151—152° schmelzen. Die alkoholische Lösung färbt sich an der Luft ziemlich rasch roth. Bei Oxydation in schwachsaurer Lösung durch PbO^2 oder MnO^2 entsteht ein *violettrother* Farbstoff, der durch conc. Säuren grüngelb wird, und vielleicht die Formel

$$C \begin{cases} = [C^6H^4N(CH^3)^2]^2 \\ - C^6H^4 \\ \quad | \\ - NH^2Cl \end{cases}$$

besitzt. — Die Leukobase + Jodmethyl liefert das Methylirungsproduct des Leukanilins. — Wird p-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan (s. o.) oxydirt (mit MnO^2 + H^2SO^4 in schwachsaurer Lösung 10—12 St. bei 40—50°), so resultirt neben Formaldehyd das *p-Nitro-Bittermandelölgrün* [1]) (ausgezeichnet durch brillante starkgelbe Nüance).

Die Constitution des **Galleïns** und **Coeruleïns** ist Gegenstand einer eingehenden Untersuchung von K. Buckka [2]) geworden. Es zeigte sich zunächst, dass ersteres nicht die Formel $C^{20}H^{12}O^7$, sondern die folgende: $C^{20}H^{10}O^7$ besitzt, so dass

$$\text{nicht } C \begin{cases} - C^6H^3(OH)^2 \\ - C^6H^3(OH)^2 \end{cases}\!\!\rangle O \\ \quad - C^6H^4 \cdot CO \\ \quad O \text{——}| \quad , \quad \text{sondern } C \begin{cases} - C^6H^2(OH) \\ - C^6H^2(OH) \end{cases}\!\!\rangle O \rangle O^2 \\ \quad - C^6H^4 \cdot CO \\ \quad O \text{——}|$$

die Constitution des *Galleïns* darstellt. Die 2 O-atome befinden sich in chinonartiger Bindung. Das Galleïn gibt einen *Tetracetyläther*, wobei erstens die beiden (OH)-reste, zweitens die Chinonsauerstoffe in Reaction treten. (Auch Chinon gibt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bekanntlich Diacetylhydrochinon.)

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 442.
2) Ann. Ch. **209**, 249; ein Auszug des theoretischen Theils findet sich Berl. Ber. **14**, 1326.

Nunmehr erklärt sich, warum das erste Reductionsproduct des Galleïns, *Hydrogalleïn*, $C\begin{cases}C^6H^2(OH)^2 \\ C^6H^2(OH)^2 \\ C^6H^4 \cdot CO \\ O\text{——}\end{cases}$ $\rangle O$, denselben Tetraacetyläther gibt, keine sauren Eigenschaften besitzt und von conc. H^2SO^4 nicht analog dem Phenolphtalin zu einem Phtalidin umgewandelt wird. Bei weiterer Reduction werden noch 2 H aufgenommen und es entsteht das dem Phenolphtalin entsprechende »*Gallin*« $C\begin{cases}C^6H^2(OH)^2 \\ C^6H^2(OH)^2 \\ C^6H^4 \cdot COOH \\ H\end{cases}$ $\rangle O$, welches nunmehr stark sauer reagirt und durch kalte H^2SO^4 zum entsprechenden *Phtalidin*, dem *Coerulin*, $C^6H^4\begin{cases}C-C^6H^2(OH)^2 \\ \;|>C^6H(OH)^2 \\ C(OH)\end{cases}$ $\rangle O$, umgewandelt wird.

Das Gallin, liefert einen *Tetraacetyläther*, das »*Gallol*«, $C\begin{cases}C^6H^2(OH)^2 \\ C^6H^2(OH)^2 \\ C^6H^4 \cdot CH^2OH \\ H\end{cases}$ $\rangle O$, welches aus ihm durch weitere Reduction entsteht, einen *Pentaacetyläther*.

Bei der Aufstellung einer Constitutionsformel für das Coeruleïn, $C^{20}H^8O^6$, ist zu berücksichtigen, dass es durch Oxydation des Coerulins (s. o.) und durch Behandeln des Galleïns mit conc. H^2SO^4 entsteht, also eine Chinongruppe enthält, dass das Coerulin einen *Tetraacetyläther* bildet (die Gruppe $\equiv C \cdot OH$ wird nicht acetylirt), und dass das Coeruleïn einen rothgefärbten *Triacetyläther* (nicht Tetra-) gibt, der durch schweflige Säure zu einer farblosen Verbindung reducirt wird. Diesen Thatsachen entspricht die Formel

$$C^6H^4\begin{cases}\overset{O}{\overset{|}{C}}-C^6H^2 \\ C-C^6H(OH)\ \rangle O^2 \rangle O \\ \underset{O}{C}\end{cases}$$

welche dadurch weiter erwiesen wird, dass das Triacetylcoeruleïn auch durch Oxydation des Tetraacetylcoerulins entsteht. Die farblose, durch SO^2 entstehende Verbindung ist dann wahrscheinlich das entsprechende Hydrochinon.

Die neu beschriebenen Verbindungen können hier nur kurz

---

1) Der Name »Gallin« wurde früher von Baeyer für die Substanz verwendet, die der Verf. *Gallol* nennt. Dadurch ist die Analogie in den Bezeichnungen mit Phtalin und Phtalol hergestellt.

erwähnt werden. Bez. der *Darstellung* des Galleïns und Coeruleïns vgl. man die Originalabhandlung. Das *Galleïn* stellt ein braunrothes Pulver oder kleine Krystalle von grüngelbem Metallglanz dar. In heissem Wasser schwer mit rother Farbe löslich, in kaltem fast nicht. Durch eine unzureichende Menge Kali oder Natron erhält man die Alkalisalze (metallische, grün glänzende Krystalle), deren rothe Lösung durch überschüssiges Alkali prachtvoll blau wird und durch Säurezusatz erst wieder geröthet, dann gefällt wird. K^2CO^3 löst roth, NH^3 violett; Baryt- und Kalkwasser lösen violett, Alaun bildet einen rothvioletten Lack. Die *Tetraacetylverbindung* bildet farblose, kleine Blättchen oder kleine Rhomboëder (aus $CHCl^3$), wird langsam schon durch kalte Alkalien oder kochendes H^2O verseift. Schmp. 247—248°. — Der *Tetrabenzoyläther* bildet (aus Aceton) feine Nadeln vom Schmp. 231°. — Ein *Aethyläther* wurde nicht erhalten. — *Dibromgalleïn*, aus G. und Br in Eisessig, goldgrüne Krystalle, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, schwer in C^6H^6 und $CHCl^3$. Bildet eine *Tetraacetylverbindung* vom Schmp. 234°. — *Hydrogalleïn* ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in C^6H^6 und $CHCl^3$, schwer in H^2O; entsteht aus Galleïn durch Kalilauge und Zn in der Kälte; *Gallin* durch NH^3 und Zinkstaub in der Hitze. — Das *Tetraacetylgallin* schmilzt bei 220° und ist eine Säure. — Das *Pentaacetylgallol* schmilzt bei 230°, farblose, kleine Blättchen. — *Coeruleïn.* Darstellungen und Eigenschaften siehe Abhandlung. Mit den sauren schwefligsauren Alkalien entstehen unter gleichzeitiger Reduction in Wasser leicht lösliche Doppelverbindungen von grosser technischer Wichtigkeit. — *Triacetylcoeruleïn:* zarte, rothe, sehr leicht verseifbare Nadeln; SO^2 bildet eine farblose Verbindung; Zinkstaub liefert ein schnell sich wieder oxydirendes Reductionsproduct. — *Coerulin*, aus voriger Verbindung durch NH^3 und Zinkstaub erhalten, oxydirt sich leicht zurück. — *Tetraacetylverbindung:* feine, gelbe Nädelchen, Schmp. 256°. — Beim Destilliren mit Zinkstaub gibt das Coeruleïn *Phenylanthracen.* K. Buchka [1]).

Zur Darstellung von **Eupittonsäure** aus Holztheer haben Ch. Timmermann und R. Grätzel [2]) ein Verfahren angegeben.

Rosanilin. Ueber *rosanilinsulfonsaures Natron* als Weinfärbemittel, dessen Erkennung und Unterscheidung von Fuchsin berichtet R. Kayser [3]).

---

1) Ann. Ch. **209**, 249; Berl. Ber. **14**, 1326.

2) Berl. Ber. **14**, 1424.

3) Berl. Ber. **14**, 1587; Rep. d. anal. Ch. 1880, 131.

Nach Ph. Greiff [1]) kann man *Farbstoffe* der *Rosanilingruppe* darstellen, indem man 1 Mol. *Nitrobenzylchlorid* mit 2 Mol. schwefelsauren Anilins oder Toluidins, oder je 1 Mol. der beiden, unter Zusatz von 1 Mol. Eisenchlorid oder einem anderen Oxydationsmittel auf 170—200° erhitzt, bis eine bronceglänzende Schmelze entstanden ist. Statt des Anilins etc. können die Sulfonsäuren verwendet werden.

Nölting [2]) theilt mit, dass er *granatrothe* und *violette Farbstoffe* durch Einwirkung von Chlordinitrobenzol, Trinitrobenzol und Chlordinitronaphtalin auf *Rosanilin* erhalten habe.

Ueber *Anilinschwarz*bereitung mit Hülfe von $NaClO^3$ und $Ba(ClO^3)^2$ macht Carl Glenk [3]) einige Mittheilungen.

KETONE.

Acetophenon. Die durch Einwirkung von *Bromacetophenon*, $C^6H^5{-}CO{-}CH^2Br$, auf *Dimethylanilin* entstehende Base, welche W. Staedel und O. Siepermann beschrieben und als $C^6H^5{-}CO{-}CH^2{-}C^6H^4{-}N(CH^3)^2$ aufgefasst haben [4]), ist nach den weiteren Untersuchungen der Genannten anders constituirt, nämlich $C^6H^5{-}CO{-}CH^2{-}N\langle^{CH^3}_{C^6H^5}$. Die Reaction verläuft (bei 70—150°) nach der Gleichung: $2C^6H^5N(CH^3)^2 + C^6H^5COCH^2Br = C^6H^5N(CH^3)(CH^2COC^6H^5) + C^6H^5N(CH^3)^3Br$, indem Brommethyl abgespalten wird und also die Gruppe CH^3 gegen $({-}CH^2COC^6H^5)$ ausgetauscht wird. — Aethylbromid wirkt bei 100° nicht auf sie ein; Aethyljodid und noch glatter Methyljodid aber bewirken schon bei 70° die der obigen umgekehrte Reaction, indem nunmehr die Gruppe $({-}CH^2COC^6H^5)$ wieder gegen CH^3 ausgetauscht wird und *Jodacetylbenzol* entsteht. Letzteres wurde durch Ueberführung in Isoindol nachgewiesen. — Dass die sauerstoffhaltige Base die obige Constitution besitzt, geht daraus hervor, dass sie auch aus *Mono*methylanilin und $C^6H^5COCH^2Br$ bei gelindem Erwärmen entsteht. — Auch auf Dimethyl-m- und -o-Toluidin wirkt Bromacetylbenzol ein. — Man vgl. Claus und Rautenberg's Mittheilung [6]) über die Einwirkung von Amylbromid auf Dimethylanilin, wobei Methylamylanilin entsteht.

1) Berl. Ber. **14**, 2078; D. R.P. 15120 vom 26. Januar 1881.
2) Monit. scient. [3] **11**, 290.
3) Dingl. pol. J. **240**, 234.
4) Berl. Ber. **13**, 841; Jahresb. f. r. Ch. 1880, 448.
5) Berl. Ber. **14**, 983.
6) Berl. Ber. **14**, 620.

Benzophenon. *Anhydropyrogallolketon*, $CO\langle^{C^6H^2(OH)^2}_{C^6H^2(OH)^2}\rangle O$, entsteht neben Benzoësäure beim Schmelzen von Galleïn mit Aetzkali. Ausbeute 40 % der Theorie. Hellbraunes krystallinisches Pulver, in Natronlauge mit gelbbrauner Farbe löslich; durch Säuren wird es aus der Lösung wieder gefällt. In heissem H^2O schwer, in Benzol und $CHCl^3$ nicht, dagegen in Alkohol und Aceton löslich. Schmilzt bei hoher Temperatur unter Zersetzung. Mit Zinkstaub destillirt entsteht wohl Diphenylmethan. — Liefert eine *Tetracetylverbindung*, welche bei 237° schmilzt. Farblose kleine Würfel. (K. Buchka [1]).)

Die umfassenden Untersuchungen von O. Döbner [2]) mit W. Stackmann, W. Wolff und G. Weiss über die *Synthese aromatischer Ketone* (**Oxyketone, Amidoketone** und **Ketonsäuren**) hat O. D. jetzt übersichtlich und ausführlich zusammengestellt [3]). Wir geben die Eintheilung der Arbeit und die bereits beschriebenen Verbindungen dem Namen nach wieder; die neu entdeckten Verbindungen sind am Schluss des Referats beschrieben. — *Abschnitt I: Benzophenol*, $C^6H^5CO_C^6H^4_OH$, Benzophenolacetat, $C^6H^5CO_C^6H^4O_C^2H^3O$, Benzophenolbenzoat, $C^6H^5CO_C^6H^4O_C^7H^5O$; *Benzhydrylphenol*, $C^6H^5_CH(OH)_C^6H^4_OH$; Benzophenol und schmelzender Kali; Benzoylchlorid und Phenylacetat [4]); *Benzoresorcin*, $C^6H^5CO_C^6H^3(OH)^2$; Dibenzoylresorcin, $C^6H^4(OC^7H^5O)^2$; Dibenzoresorcin, $(C^6H^5CO)^2{=}C^6H^2(OH)^2$; Benzoresorcindibenzoat, $C^6H^5CO_C^6H^3(OC^7H^5O)^2$; Dibenzoresorcindibenzoat, $(C^6H^5CO)^2{=}C^6H^2(OC^7H^5O)^2$; Dibenzoresorcindiacetat, $(C^6H^5CO)^2{=}C^6H^2(OC^2H^3O)^2$ [5]); *Benzobrenzcatechin*, $C^6H^5CO_C^6H^3(OH)^2$ und dessen Dibenzoat; *Dibenzohydrochinon*, $(C^6H^5CO)^2{=}C^6H^2(OH)^2$, und dessen Dibenzoat [6]). — *Abschnitt II: Benzoanilin*, $C^6H^5CO_C^6H^4_NH^2$ aus Phtalanil und Benzoylchlorid; Phtalylbenzoanilid, $C^6H^5CO_C^6H^4N_(C^8H^4O^2)$ [7]), *Jodmethylat* des Dimethylbenzoanilins, $C^6H^5CO_C^6H^4N(CH^3)^2\ CH^3J$, *Acetbenzoanilid*, $C^6H^5CO\text{-}C^6H^4_NHC^2H^3O$, Benzoylbenzoanilid, $C^6H^5CO_C^6H^4_NHC^7H^5O$; *Benzophenylisonitril*, $C^6H^5CO_C^6H^4_NC$; Benzophenylurethan, $C^6H^5CO_C^6H^4NH_COOC^2H^5$; Benzophenylthioharnstoff, $(C^6H^5CO_C^6H^4NH)^2CS$; Umwandlung des Benzoanilins in Benzophenol; *Benzo-*

1) Ann. Ch. **209**, 249; Berl. Ber. **14**, 1326.
2) Vgl. die folgenden Citate.
3) Ann. Ch. **210**, 246 ff.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 307; 1877, 446; 447.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 435.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 427.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 448.

phenylmetanitril, $C^6H^5{-}C\begin{smallmatrix} C^6H^4 \\ | \\ N \end{smallmatrix}$ [1]). — *Abschnitt III: m-Benzoylbenzoësäure* aus Benzoylchlorid und Benzoësäureanhydrid. — Das *Jodmethylat* des *Dimethylbenzoanilins* krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, atlasglänzenden Tafeln, die bei 181° schmelzen und dabei übergehen in das früher durch Zerlegung des Malachitgrüns mit conc. HCl dargestellte Benzoyldimethylanilin [2]). — Das *Acetbenzoanilid*, $C^6H^5CO{-}C^6H^4{-}NHC^2H^3O$, bildet (aus verdünntem Alkohol) lange farblose Nadeln vom Schmp. 153°; das *Benzoylbenzoanilid*, $C^6H^5CO{-}C^6H^4{-}NHC^7H^5O$, (aus siedendem Alkohol) in farblosen, seideglänzenden Blättchen vom Schmp. 152°. — Das *Benzophenylisonitril*, $C^6H^5CO{-}C^6H^4NC$, entsteht überraschend leicht und quantitativ aus Benzoanilin, $CHCl^3$ und alkoholischem Kali. Krystallisirt aus stark verdünntem Alkohol in farblosen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 118—119°. In der Kälte ist es fast geruchlos, bei gelindem Erwärmen tritt der Isonitrilgeruch auf. Auch sonst zeigt es die typischen Isonitrilreactionen. — *Benzoylphenylurethan*, $C^6H^5CO{-}C^6H^4NH{-}COOC^2H^5$: grosse, glänzende Blätter vom Schmp. 189°; *Benzophenylthioharnstoff*, $(C^6H^5{-}CO{-}C^6H^4NH)^2CS$: glänzende, farblose Blättchen vom Schmp. 166°, in Chloroform leichter, in H^2O nicht, in den übrigen üblichen Lösungsmitteln schwer löslich. Gab kein Senföl. — *Benzoanilin* lässt sich sehr glatt zu Benzophenol *diazotiren*, woraus hervorgeht, dass die Benzoylgruppe zur Amidogruppe in Parastellung getreten ist. — Beim Schmelzen mit überschüssigem Chlorzink gibt das Benzoanilin Wasser ab und verwandelt sich in *Benzophenyl-*(meta)-*nitril*, $C^6H^5C\begin{smallmatrix} C^6H^4 \\ | \\ N \end{smallmatrix}$ [3]), welches aus heissem verdünntem Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 118° krystallisirt, keine basischen Eigenschaften besitzt, unzersetzt destillirt und gegen Alkalien und Säuren beständig ist.

Zur Darstellung der *m-Benzoylbenzoësäure* wird 1 Mol. Benzoësäureanhydrid mit 2 Mol. Benzoylchlorid im Paraffinbad auf 180 bis 200° erhitzt und von Zeit zu Zeit etwas Chlorzink zugegeben, bis keine HCl mehr entwickelt wird. Es resultirt neben unverändertem Anhydrid das Anhydrid der benzoylirten Benzoësäure. Beide werden durch heisses Wasser zersetzt, die Benzoësäure durch

---

1) Auch mitgetheilt in Berl. Ber. 14, 1836, von O. Döbner und G. Weiss.

2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 443.

3) Im Original steht $C^6H^5C\begin{smallmatrix} C^6H^4 \\ | \\ N \end{smallmatrix}$.

Wasserdampf entfernt, der Rückstand mit viel heissem Wasser ausgezogen. Aus Wasser und wenig Alkohol erhält man die Säure in kleinen, farblosen Blättchen vom Schmp. 160°, sie ist identisch mit der kürzlich von Ador [1]) aus Isophtalsäurechlorid, Benzol und Al^2Cl^6 dargestellten Säure. — Schliesslich macht O. D. darauf aufmerksam, dass sich die Benzoylgruppe beim Eintritt in Benzolkerne ganz ähnlich wie das Chlor oder die Nitrogruppe stellt.

Benzoylirtes Diphenyl. Aus einem Gemenge von *Diphenyl* und *Benzoylchlorid* entstehen durch Einwirkung von Aluminiumchlorid nach N. Wolf [2]) mehrere Verbindungen, welche durch nicht zu viel kochenden Alkohol getrennt werden. Der Rückstand erst in viel Alkohol löslich, krystallisirt daraus in bei 218° schmelzenden, farblosen Krystallen, welche sehr wenig in kaltem Alkohol und Benzol, leicht auch in heissem Benzol oder in Aether löslich sind. Es ist ein *Bibenzoyldiphenyl*, $C^{12}H^8(CO_C^6H^5)^2$. Vermuthlich ist in jedem Benzolkern eine Benzoylgruppe eingetreten. Conc. H^2SO^4 löst sie mit rother Farbe. HJ und P reduciren bei 160—180° quantitativ zu *Dibenzyldiphenyl*, $C^{12}H^8(CH^2C^6H^5)^2$, welches aus Alkohol in weissen, glänzenden, bei 113° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Beim Erhitzen des Ketons mit Natronkalk auf 350° entsteht eine bei 212° schmelzende, nadelförmige Säure. — Die in Alkohol leicht löslichen Verbindungen sind schwieriger zu reinigen; unter ihnen befindet sich sehr wahrscheinlich ein *Benzoyldiphenyl*, $C^{12}H^9(COC^6H^5)$, eine bei 106° schmelzende, in heissem Alkohol, in Aether und in Benzol sehr leicht lösliche Substanz.

Den früher beschriebenen, durch Erhitzen von Resorcin (1 Mol.) mit entwässerter Oxalsäure (2 Mol.) erhaltenen und damals *Diresorcinketon* [3]) benannten Körper hat A. Claus [4]) neuerdings in Gemeinschaft mit Boris-Monblit und Lange untersucht. Was die Darstellung der fraglichen Verbindung betrifft, so genügt schon ein Mengenverhältniss von 1 : 1 Mol. zu Erzielung einer guten Ausbeute. Nach neueren Analysen kommt der Verbindung die Formel $C^{20}H^{14}O^7$ zu und ist dieselbe als *Resorcinoxalëin*, $C^6H^3(OH)\langle{CO \atop O}\rangle C\langle{C^6H^3(OH)^2 \atop C^6H^3(OH)^2}$, aufzufassen, beim Erhitzen entweicht H^2O und bei ca 150° bleibt das Anhydrid $C^{20}H^{12}O^6$ zurück. Das Anhydrid ist in Alkohol viel schwieriger löslich, als das Hydrat; aus der alkoholischen Lösung des ersteren wird durch H^2O das Hydrat in $C^{20}H^{14}O^7$ gefällt. Bei

1) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 449.
2) Berl. Ber. 14, 2031.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 315.
4) Berl. Ber. 14, 2563.

der Anhydridbildung scheint das H^2O aus den beiden Resorcingruppen auszutreten: $C^6H^4O^3\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C^6H^3\,OH}{\diagdown C^6H^3\,OH}\!\!>\!O$. — Characteristisch für das Resorcinoxaleïn ist die bei starker Verdünnung hervortretende, moosgrüne Fluorescenz seiner roth bis braun gefärbten alkalischen Lösungen. Mit conc. Kalilauge geschmolzen, zerfällt das Oxaleïn in Oxalsäure und Resorcin. Bei der trocknen Destillation des Oxaleïns über Zinkstaub sind Benzol und Phenol unter allen Umständen die Hauptproducte. Acetanhydrid wirkt auf die Verbindung unter Bildung von *Di-* und *Triacetresorcinoxaleïn* ein, mit Brom entsteht *Pentabromresorcinoxaleïn*. Letzteres bildet ein feurigdunkelrothes Pulver, ist unschmelzbar und gibt mit Metalloxyden leicht Salze (besonders ein schön dunkelrothes Ba-salz). — Rauchende HNO^3 in Eisessiglösung führt das Oxaleïn in *Tetranitroresorcinoxaleïn* über. *Resorcinoxaleïntrisulfosäure,* durch Sulfuriren bei 110° erhalten, bildet einen dunkelrothen, allmählich krystallisirenden Syrup und ist sehr hygroskopisch. Diese Sulfosäure scheint nur basische Salze zu liefern. Beschrieben werden ein (oder zwei?) Ba- und zwei Pb-salze; dieselben stellen roth gefärbte krystalline Pulver dar.

Resorcintartreïn und *Resorcincitreïn* erhält man nach Georg Fraude [1]) durch Erhitzen von 1 Mol. Wein- resp. Citronensäure mit 2 Mol. Resorcin unter Zusatz von 1 % H^2SO^4 auf 165—168°. Das Tartreïn ist ein dunkelolivengrün schimmerndes Pulver und ist in Alkalien mit dunkelrother Farbe löslich. Die Lösungen fluoresciren stark mit blauer Farbe. Die Lösung des bromirten Tartreïns in Alkalien ist prächtig carminroth. Ganz ähnlich wird das Citreïn erhalten, dessen alkalische Lösungen roth gefärbt sind und ebenfalls blau fluoresciren.

Salicylphenol, $C^6H^4(OH)\text{-}CO\text{-}C^6H^4(OH)$, erhielt Arthur Michael [2]) durch Erhitzen von Salicylsäure mit Phenol und $SnCl^4$ auf 115—120°. Die Verbindung krystallisirt aus heissem H^2O oder Weingeist in grossen, blassgelben Blättern vom Schmp. 143—144° (uncorr.), ist in Alkalien löslich und liefert ein in weissen Prismen krystallisirendes Diacetylderivat (Schmp. 87—88°). Natriumamalgam reducirt das Salicylphenol zu *Dioxybenzhydrol* (weiss, amorph. Schmp. resp. Zersetzungspunkt 160—165°). Salicylsäure und Resorcin geben analog schon beim Erhitzen für sich auf 195—200°

1) Berl. Ber. **14**, 2558. 2) Berl. Ber. **14**, 656.

Salicylresorcin (Trioxybenzophenon); glänzende, blassgelbe Blätter vom Schmp. 133—134°, welche auch in heissem H^2O nur wenig, in Alkohol und Benzol dagegen leicht löslich sind.

M. Nencki berichtet im Verein mit N. Sieber [1]) und W. Schmid [2]) über *Verbindungen* der *ein-* und *zweibasischen Fettsäuren* mit *Phenolen*. Resorcin (1 Th.) und Eisessig (1,5 Th.) mit $ZnCl^2$ (1,5 Th.) auf 145—150° erwärmt, vereinigen sich leicht unter Abspaltung von 1 Mol. H^2O zu *Dioxyacetophenon (Resacetophenon)*, $C^6H^3(OH)^2\text{-}CO\text{-}CH^3$. Zur Reinigung krystallisirt man die in H^2O schwerlösliche Verbindung aus verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Thierkohle um. Weisse, rhombische Blättchen oder Nadeln (Schmp. 142°), nicht ohne Zersetzung destillirbar; die unreine Verbindung ist in Alkalien mit tief violetter Farbe löslich, die Lösung des reinen Productes ist farblos. Schmelzendes Kali zersetzt das Resacetophenon; die wässrige Lösung desselben wird durch $FeCl^3$ characteristisch weinroth gefärbt. Die *Acetyl*verbindung, $C^6H^3(OH)(OCH^3CO)\text{-}CO\text{-}CH^3$, (feine Nadeln, Schmp. 72°) ist mit dem Malin'schen Diacetylresorcin isomer. *Mononitro*verbindung: $C^6H^2(NO^2)(OH)^2\text{-}CO\text{-}CH^3$, lange gelbliche Nadeln vom Schmp. 142°. Aehnlich wie Essigsäure einerseits verhalten sich auch Buttersäure, Ameisensäure etc. und ähnlich wie Resorcin andrerseits auch Pyrogallol und andere Phenole. *Succinylfluorescein* [3]), $C^{16}H^{12}O^5 + 3H^2O$, durch Erhitzen von Resorcin (20 gr) und Bernsteinsäure (13 gr) mit H^2SO^4 (40 gr) auf 190—195° erhalten, krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in braungelben Gebilden, welche das H^2O nur schwer und beim Erhitzen über 150° unter Zersetzung verlieren. Mit Brom behandelt liefert der Körper einen schön rothen Farbstoff: *Succinyleosin*, $C^2H^4\begin{cases} CO\text{-}C^6HBr^2\text{-}OH \\ \quad\quad\quad\quad > O \\ CO\text{-}C^6HBr^2\text{-}OH \end{cases}$; kleine, rothe Nädelchen; zweibasisch. Saures Kaliumsalz: braunrothe, glänzende, rhombische Nadeln; ähnlich demselben sind das Na- und NH^4-salz. — *Amidoresacetophenon*chlorhydrat krystallisirt in glänzenden, weissen Prismen; die freie Base verharzt an der Luft. — *Gallacetophenon* entsteht analog dem Resacetophenon aus Pyrrogallol und Essigsäure; es bildet weisse, perlmutterglänzende Blättchen (Schmp. 168°). — Als Nebenproduct bei der Darstellung des Resacetophenons entsteht ein in Alkalien mit violetter Farbe löslicher Farbstoff, welcher sich auch beim Erhitzen von Resacetophenon mit

1) J. pr. Ch. [2] **23**, 147; 537.
2) J. pr. Ch. [2] **23**, 546.
3) Vergl. Baeyer, Berl. Ber. **4**, 662.

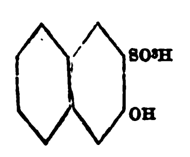
Essigsäure und $ZnCl^2$ bildet. Verf. nennen denselben *Resaceteïn*. Am besten stellt man den Körper dar durch längeres Erhitzen von Resorcin (1 Th.) mit Eisessig (2 Th.) und $ZnCl^2$ (3 Th.). Gleichzeitig entsteht hierbei *Acetfluoresceïn*, welches von dem ersteren Farbstoff durch Auskochen mit Alkohol getrennt wird. Das Resaceteïn, $C^{16}H^{12}O^4$, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten einer wässrig-ammoniakalischen Lösung in glitzernden, rothen, in Alkohol sehr schwer löslichen Nadeln, in Alkalien löst sich der Körper mit prachtvoll rother, aber unbeständiger Farbe, mit Säuren bildet derselbe Salze. HCl-salz + $2H^2O$: glänzende, rothe Prismen. H^2SO^4-salz: gelbe Nadeln. — Das in Alkohol ziemlich lösliche Acetfluoresceïn, $C^{24}H^{18}O^6$, löst sich in Alkalien mit gelbrother Farbe auf; die stark verdünnten Lösungen fluoresciren schön grün. Mit HCl und H^2SO^4 bildet es schwer lösliche Salze. *Chinacetophenon*, $C^8H^8O^3$, wird auf ähnliche Weise wie das Resacetophenon erhalten und krystallisirt aus heissem H^2O in dendritischen, salmiakähnlichen Gebilden. Mit $FeCl^3$ geben wässrige Lösungen der Verbindung eine rasch vorübergehende, blaue Färbung. — *Resaurin*,

$$C \begin{cases} =[C^6H^3(OH)^2]^2 \\ -C^6H^3(OH) \\ -O- \end{cases}$$

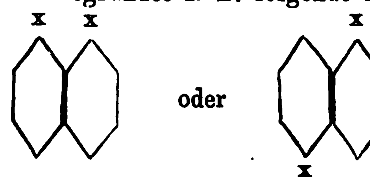
, wird durch Erhitzen von 1 Th. Ameisensäure und 2 Th. Resorcin mit 2 Th. $ZnCl^2$ auf 140—145° gewonnen. Hellziegelrothes, stark hygroskopisches, amorphes Pulver, die alkalischen, gelbrothen Lösungen färben sich beim Kochen dunkelroth und fluoresciren grün. — Phenol scheint unter ähnlichen Bedingungen *Aurin* zu liefern.

NAPHTALIN.

Allgemeines. Ueber die Constitution der Naphtalinderivate äussert sich H. E. Armstrong [1]). Er begründet z. B. folgende Formeln:



β-Naphtol-α-sulfonsäure;



(wo X = SO^3H oder OH)
Naphtalin-α-disulfonsäure und
Dioxynaphtalin vom Schmp. 158°.

---

1) Suppl. zu Watts Dictionary of chemistry, Artikel »Naphtalin«; ferner Ch. Soc. J. 1881, 133 ff.

Zur *Reinigung* des *Naphtalins* empfiehlt G. Lunge[1]) durch vorherige Oxydation die Verunreinigungen zu zerstören, durch deren Oxydation das Naphtalin sich so leicht an der Luft röthet. Zur Oxydation dient 60—66-grädige Schwefelsäure, 5—10 % vom Gewicht des Naphtalins, und Braunsteinpulver (besser getrockneter Weldonschlamm), 5 % vom Gewicht des Naphtalins, die man auf dem Wasserbad 15—20 Minuten lang einwirken lässt. Schliesslich wird mit Wasser und etwas Natronlauge gewaschen und destillirt.

Methylnaphtalin. Die zwischen 220 und 270° siedenden Antheile des Steinkohlentheers sind von Fr. Reingruber[2]) eingehend untersucht worden. Derselbe konnte die Angabe von E. Büchner[3]), in ihnen sei Diphenyl enthalten, nicht bestätigen; das vermeintliche Diphenyl erwies sich als Naphtalin. Durch Fractioniren beträchtlicher Quantitäten Rohmaterials und begünstigt durch starke Winterkälte gelang es C. R. die flüssigen Fractionen in sehr grosse Mengen darin gelöster fester Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich Naphtalin und Acenaphten und verhältnissmässig sehr geringe Mengen flüssig bleibender Oele zu zerlegen. Das Naphtalin ist selbst noch in den Fractionen bis zu 253° enthalten. Aus den Fractionen 238 bis 245° liess sich ein flüssiger Kohlenwasserstoff isoliren, der hartnäckig noch Beimengungen (Wasser?) zurückhielt, aber nach Behandlung mit Natrium bei 240° der Hauptmenge nach bei 242 bis 243° überging und dann die Zusammensetzung des Methylnaphtalins auch dessen Moleculargrösse — zeigte. — Das *Methylnaphtalin* von Fittig[4]) ist verschieden vom vorliegenden, welches desshalb als *β-Methylnaphtalin* zu bezeichnen ist. Letzteres bildet ein farbloses, schwach blau fluorescirendes Oel von schwachem nicht unangenehmem Geruch, welches bei —18 bis —20° zu einer festen, harten, krystallinischen Masse erstarrt, die etwas oberhalb —18° wieder schmilzt. Spec. Gew. 1,0042 bei 22°. (Das α-Methylnaphtalin siedet bei 231—232°, ist bei —18° noch flüssig und zeigt das spez. Gew. 1,0287 bei 11,5°.) — C. R. stellte aus der β-Modification eine *Sulfonsäure* dar, deren Barytsalz weisse, kaum krystallinische Krusten bildete, und die aus ihren Lösungen als brauner Syrup zurückblieb. — Verdünnte Oxydationsmittel verändern das β-Methylnaphtalin kaum; concentrirte zerstören es völlig. Salpetersäure von 1,4 wirkt heftig, verdünnte kalt kaum, beim Erwärmen

1) Berl. Ber. **14**, 1755.
2) Ann. Ch. **206**, 367.
3) Berl. Ber. 8, 82; Jahresber. f. r. Ch. 1875, 320.
4) Ann. Ch. **155**, 112.

wie conc. ein, aber es scheint keine Nitrirung dabei vor sich zu gehen. Auch Brom erzeugt theerige Producte. Die β- ist also der α-Verbindung sehr ähnlich.

Aethylnaphtalin. Die Aethylirung des Naphtalins hat C. Marchetti[1]) durch Behandlung desselben mit flüssigem Chloräthyl und Aluminiumchlorid bei 0°, später 120—130° ausgeführt. Beim Fractioniren wurden bei 200—260° siedende Gemische festen und flüssigen Kohlenwasserstoffs erhalten; der letztere, von ersterem möglichst befreit, so dass er bei 0° flüssig bleibt, und unter 5 bis 6 mm Druck bei 114—116° destillirt, gibt bei der Analyse und Dampfdichte Zahlen, welche noch keinen bestimmten Schluss erlauben, ob eine oder zwei Aethylgruppen eingetreten sind. Das Pikrat desselben schmilzt bei 70°. Brom gab keine definirbaren Producte. In einer späteren Abhandlung zeigt Derselbe[2]), dass man aus der Fraction 245—260° — wie aus obigem Product — das Aethylnaphtalin durch Ueberführung in das Pikrat, das leichter löslich ist als das des Naphtalins, von letzterem trennen und dadurch rein darstellen kann. Es ist dann eine durchsichtige, farblose Flüssigkeit, hat bei 0° das spez. Gew. 1,0078, siedet bei 251° und zeigt normale Dampfdichte. Das Pikrat schmilzt bei 71°.

Beim Erhitzen des Aethylnaphtalins mit dem doppelten Gewicht H^2SO^4 auf 70—80° während 12 St. wird *es sulfurirt;* beim Sättigen mit Bleicarbonat etc. erhält man schuppige, farlose Krystalle eines mässig löslichen Bleisalzes $[C^{10}H^6(C^2H^5)_SO^3]^2Pb$. Wird dieses mit Kali geschmolzen, so resultirt ein festes *Aethylnaphtol*, $C^{10}H^6(C^2H^5)OH$, welches aus Alkohol in silberweissen Blättchen krystallisirt, in kaltem Wasser unlöslich, in heissem sehr wenig, aber in Alkohol und Aether sehr löslich ist; es schmilzt bei 98°, wird bei 87° fest und schmilzt wieder bei 98°. — Die Mutterlaugen des Bleisalzes wurden zur Trockne gedampft; der Rückstand, mit Kali geschmolzen, gab ein unter 170 mm Druck bei 220—225° destillirendes, dickes, farbloses Oel, dessen chemische Natur noch nicht erkannt ist.

Watson Smith hat jetzt mit T. Takamatsu[3]) seine Methode zur synthetischen Darstellung des **Phenylnaphtalins** $C^{10}H^7_C^6H^5$ genauer beschrieben. In Petroläther ist es nicht, in verdünntem Alkohol leicht löslich und lässt sich dadurch von mitentstandenen Oelen und von Dinaphtyl trennen. Sublimirt in dünnen, weissen Platten von blauer Fluorescenz. Schmp. 101—102° (corr.). Riecht

1) Gaz. ch. it. **11**, 265; Berl. Ber. **14**, 2241.
2) Gaz. ch. it. **11**, 439.
3) Ch. Soc. J. 1881, 546.

schwach nach Orangen. Brom und conc. H^2SO^4 wirken ein. — Ein Gemisch von Brombenzol, α-Bromnaphtalin und Natrium in Benzol gab kein Phenylnaphtalin, sondern hauptsächlich das von Lossen beschriebene, amorphe, braune, polymere Dinaphtyl.

Chlornaphtaline. *Naphtalintetrachlorid* ist nach Ad. Claus und A. Hertel [1]) nicht nitrirbar. — *δ-Dichlornaphtalin*, Schmp. 114°, wird von HNO^3 (spez. Gew. 1,21) bei 140° zu Mononitrophtalsäure oxydirt, enthält also an jedem Benzolring ein Chloratom. — Kalte concentrirte Salpetersäure bildet zwei *Mononitro-δ-dichlornaphtaline*. Das eine lässt sich leicht rein erhalten, es schmilzt bei 141,5—142°. Der Schmelzpunkt des anderen scheint gegen 95° zu liegen. — Salpetersäure in Eisessig bildet bei kurzem Erhitzen *Dinitro-δ-dichlornaphtalin*, blassgelbe, an der Luft grün werdende, bei 245—246° schmelzende Prismen. — Durch kochende, rauchende Salpetersäure entsteht *Trinitro-δ-dichlornaphtalin*, hellgelbe, flache, an der Luft grün werdende Nadeln vom Schmp. 200—201°. — Das *ε-Dichlornaphtalin* (Schmp. 135°) enthält ebenfalls an beiden Benzolringen je ein Chloratom; verdünnte HNO^3 oxydirt es zu *Monochlorphtalsäure*, deren durch Sublimation erhaltenes Anhydrid farblose, bei 95° schmelzende Nadeln bildet. Durch Salpetersäure entstehen unter den oben mitgetheilten Bedingungen: zwei *Mononitro-ε-dichlornaphtaline*, gelbliche, an der Luft braunviolett färbende Nadeln vom Schmp. 113,5—114° und 139,5°; *Dinitro-ε-dichlornaphtalin*, blassgelbe Nadeln, am Licht sich röthend, Schmp. 252—253°, und *Trinitro-ε-dichlornaphtalin*, Schmp. 198 bis 200°. — Das Dinitro-ε-dichlornaphtalin liefert mit PCl^5 ein *Tetrachlornaphtalin* in bei 159,5—160,5° schmelzenden Nadeln. Durch $Sn + HCl + C^2H^4O^2$ geht es ein Diamidodichlornaphtalin, bei 204—205° schmelzende Nadeln über; durch alkoholisches Kali entsteht die Verbindung $C^{10}H^4(NO^2)^2(OC^2H^5)^2$, ein *Dinitrodioxynaphtalindiäther*, kleine gelbe, bei 228—229° schmelzende Nadeln. (J. E. Alén [2]). — Bezüglich des ε-Dinitrodichlornaphtalins vgl. auch bei β-Naphtolsulfonsäure.

G. Magatti [3]) hat die Einwirkung von *Brom* auf Naphtalin aufs Neue untersucht. Er erhielt verschiedene Dibromnaphtaline; ein bei 81° schmelzendes, in Alkohol am schwersten lösliches, das *β-Dibromnaphtalin* ($\alpha^1 \alpha^2$ nach Beilstein [4])), das schon Glaser [5]),

1) Berl. Ber. **14**, 977.
2) Bull. soc. chim. **36**, 433; Berl. Ber. **14**, 2830.
3) Gaz. ch. it. **11**, 357; Berl. Ber. **14**, 2830.
4) Handbuch.
5) Ann. Ch. **135**, 40.

Guareschi [1]) u. A. aus Naphtalin erhalten haben; ein aus den alkoholischen Mutterlaugen durch Eisessig isolirtes, bei 129° schmelzendem *Dibromnaphtalin*, welches noch nicht beim directen Bromiren beobachtet, dagegen von Jolin [2]) und Darmstädter und Wichelhaus [3]) auf anderen Wegen dargestellt worden ist, die γ-Verbindung (α^1—α^2 nach B.); ferner noch *zwei* oder mehrere in der Mutterlauge bleibende Dibromnaphtaline, die noch nicht getrennt werden konnten und deren Gemisch bei 67—76° schmilzt. [Die α-Verbindung ($\alpha^1 \beta^2$ nach B.), für welche die Schmelzpunkte 61°, 64, 71° angegeben werden, ist vielleicht also noch kein einheitliches Product?]

β-Jodnaphtalin hat P. Jacobson [4]) aus β-Naphtylamin dargestellt, indem er dessen Sulfat (1 Th.) mit H^2O und der äquivalenten Menge H^2SO^4 zu einem Brei anrührte, allmälig eine Lösung von $NaNO^2$ zusetzte und nun langsam Jodwasserstoffsäure von 1,7 (2 Thle.) zusetzte und gelinde bis zum Aufhören der stürmischen Stickstoffentwickelung erwärmte. Der unter Wasser schmelzende, scharlachrothe Niederschlag wird mit Alkohol extrahirt, der Auszug mit Wasser versetzt und die ausgeschiedenen Krystalle durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt. — Farblose Blättchen, in Aether, Alkohol und Eisessig sehr leicht löslich, schmelzen bei 54,5°. Versuche, daraus Homologe des Naphtalins zu gewinnen, waren erfolglos.

Nitrirte *Bromnaphtaline* siehe bei Tetranitronaphtol.

Ein Patent der badischen Anilin- und Sodafabrik [5]) beschreibt das Verfahren zur Umwandlung der Naphtole in die entsprechenden Amine. Zur Darstellung von **β-Naphtylamin** aus β-Naphtol dienen drei mit einander gasdicht verbundene Autoclaven, in deren erstem Ammoniak aus conc. Lösung entwickelt, in deren zweitem es getrocknet wird, und dann im dritten unter Druck bei 150—160° auf das Naphtol einwirkt. Nach 60—70 Stunden ist die Hälfte des letzteren umgewandelt. Bei längerer Dauer und höherer Temperatur entstehen grössere Mengen *β-Dinaphtylamin.* Statt in Ammoniakgas kann man auch mit kaustischem Natron und Salmiak erhitzen. — Methylamin, Anilin etc. wirken analog.

C. Cosiner [6]) beschreibt eine Anzahl von Derivaten des jetzt

1) Gaz. ch. it. **7**, 24; Jahresber. f. r. Ch. 1877, 480.
2) Bull. soc. chim. **28**, 514; Jahresb. f. r. Ch. 1877, 477—479.
3) Ann. Ch. **152**, 298.
4) Berl. Ber. **14**, 803.
5) Berl. Ber. **14**, 1589.
6) Berl. Ber. **14**, 58.

leicht (aus Ammoniak und β-Naphtol [1])) zugänglich gewordenen β-*Naphtylamins.* (Letzteres lässt sich durch heisse verdünnte Salzsäure von den beim Erkalten auskrystallisirenden Beimengungen befreien.) — *Formo-β-naphtalid.* Mittelst Ameisensäureäther. Weisse kleine Blättchen, die sich an der Luft etwas röthen. Schmp. 120°. Schwierig in heissem Wasser, mässig in Aether, leicht in Alkohol etc. löslich. — *Benzoyl-β-naphtalid.* Krystallinische strohgelbe Körnchen (mikroskopisch sichelförmige Nädelchen), Schmp. 141—143°. — *Bromacet-β-naphtalid* (durch Bromiren des Acetnaphtalids in Eisessig.) Bei 134—135° schmelzenden Nadeln. — *Brom-β-naphtylamin.* Aus voriger Verbindung durch längeres Kochen mit conc. KOH. Mit Wasserdämpfen flüchtig, aus Wasser oder Alkohol in kleinen weissen, an der Luft sich schwach röthenden Nadeln krystallisirend. Schmp. 63°. — β-*Naphtylamidoacet-β-naphtalid,*

$$\begin{array}{l} CH^2_NHC^{10}H^7 \\ | \\ CO_NHC^{10}H^7 \end{array}$$

, (vom Verf. »β-Naphtylacetnaphtalid« genannt), aus β-Naphtylamin und Chloressigsäure, hellgelbe Blättchen, Schmp. 170°. — β-*Naphtylurethan:* weisse, biegsame Nadeln, Schmp. 73°. — *Mono-β-Naphtylthioharnstoff:* fast weisse, rhombische Blättchen, Schmp. 180°. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich. — *Di-β-naphtylthioharnstoff:* weisse Blättchen, Schmp. 193°, in sämmtlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich; in warmem alkoholischem Kali löslich. — β-*Naphtylsenföl:* gelblich weisse, concentrisch gruppirte Nadeln, Schmp. 62—63°. — β-Naphtylthiourethan (nach A. Bernthsen's Nomenclatur: »β-*Naphtylxanthogenamid«),* $CS\begin{cases} NHC^{10}H^7 \\ OC^2H^5 \end{cases}$, gelbliche Nadeln, Prismen oder rhombische Blättchen, Schmp. 96—97°. Verhält sich analog dem Phenylxanthogenamid (Liebermann's Phenylthiurethan). — *Mono-β-Naphtylharnstoff,* aus Harnstoff und β-Naphtylamin bei 150° erhalten, weisse, verfilzte Nadeln, die gegen 200° erweichen und gegen 287° schmelzen.

Weitere Derivate des β-Naphtylamins beschreibt P. Jacobson [3]), darunter das *Nitrat* und ein *Mononitro-β-Acetnaphtalid,* $C^{10}H^6(NO^2)\ NH(C^2H^3O)$, welches durch Zufügen von rauchender abgeblasener Salpetersäure (1,5 Thle.) zu einem Brei von β-Acetnaphtalid (3 Thle.) und Eisessig (4 Thle.) und Stehenlassen bei Winterkälte erhalten wird. Schöne gelbe Nadeln, die in Alkohol

1) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1880, 455. 3) Berl. Ber. **14,** 803.
2) Ann. Ch. **211,** 85.

und Eisessig leicht, in heissem Wasser etwas löslich sind und den Schmp. 123,5° zeigen. Natronlauge verseift zu einem Mononitro-β-Naphtol (s. d.). — *Nitro-β-naphtylamin* erhält man durch Verseifung des Anilids (s. o.) mit alkoholischem Kali (1/4 Thl., 20—30 Minuten kochen) und Zufügen von heissem Wasser (des doppelten Volums) in langen, orangegelben, glänzenden Nadeln. In kaltem H^2O kaum, aus heissen verdünnten Säuren unverändert krystallisirend; schmilzt bei 126—127°. Ausbeute 85—90 % der Theorie. Liefert beim Diazotiren und Behandeln mit Alkohol α-Naphtylamin.

Salzsaures *Aethenyl-α-β-Naphtylendiamin*, $C^{10}H^6{<}^{N}_{N}{>}C_CH^3$, HCl erhält man aus dem Nitro-β-Acetanilid durch $SnCl^2$. Feine, weisse, beim Trocknen verfilzende Nadeln, die aus verdünntem HCl besser als aus Wasser krystallisiren. NO^3H fällt aus der Lösung weisse, $K^2Cr^2O^7$ gelbe, in Wasser nicht lösliche Nadeln. Die freie Base wurde als gelbes Oel erhalten. (C. Liebermann [1])).

Die beiden **Naphtylphenylamine**, $C^{10}H^7_NH_C^6H^5$, werden von Jacob Streiff [2]) näher beschrieben. Dem bereits Mitgetheilten [3]) ist hinzuzufügen: das β-*Acetylnaphtylphenylamin* bildet farblose, bei 93° schmelzende, in den üblichen Lösungsmitteln leicht lösliche Krystalle. — Das β-*Benzoylnaphtylphenylamin* bildet farblose, bei 136° schmelzende Krystalle. — Das β-*Nitrosonaphtylphenylamin*, nach O. Witt dargestellt, bildet gelbe Prismen, fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Alkohol, leicht in Benzol mit rother, in Eisessig mit gelber Farbe löslich. Schmp. 93°. — Salpetersäure von 36° B. (in Eisessig) bildet eine bei 85° schmelzende *Mono-* und eine bei 192—195° schmelzende *Dinitroverbindung.*

β-Dinaphtylamin entsteht als Nebenproduct bei der Darstellung des β-Acetnaphtalids durch Kochen (12 Stunden) von 2 Thln. Naphtylamin mit 3 Thln. Eisessig, offenbar aus 2 Mol. des Amins durch Abspaltung eines Moleculs NH^3. (P. Jacobson [4])).

Zur Trennung der α- und **β-Naphtalindisulfonsäuren** von Ebert und Merz [5]) liegen Angaben von A. Weber [6]) vor. Auch H. E. Armstrong untersuchte mit N. C. Graham [7]) die Bildung derselben aus Naphtalin und fand, dass ausser den beiden genannten Säuren noch eine *dritte*, die γ-*Disulfonsäure* entsteht, deren Calciumsalz in Bezug auf Löslichkeit zwischen den Ca-salzen der Iso-

1) Berl. Ber. **14**, 1792.
2) Ann. Ch. **209**, 151.
3) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1880, 456.
4) Berl. Ber. **14**, 1791, Anm.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 328.
6) Berl. Ber. **14**, 2206.
7) Ch. Soc. J. 1881, 133, 141.

meren in der Mitte steht. Ueber die sich aus ihnen ableitenden Dioxynaphtaline und Naphtolsulfonsäuren vgl. diese.

Aethylnaphtalinsulfonsäure, vgl. Aethylnaphtalin.

Naphtoläther. Merz und Weith [1]) zeigen, dass die beiden Naphtole durch Chlorzink, ferner durch Chlorwasserstoff in die Dinaphtyläther $(C^{10}H^{6})^{2}O$ verwandelt werden. Während die β-Verbindung unvermischt bleibt, ist dem α-Aether stets α-Dinaphtylenoxyd (Schmp. 180—181) beigemischt. Der *α-Naphtyläther* schmilzt bei 110° und bildet fast weisse Blättchen oder Täfelchen, aus Aether-Weingeist dicke, rhombische Tafeln. Alkohol und Eisessig lösen kalt wenig, heiss reichlich; heisses Benzol und warmer Aether noch reichlicher. Er destillirt unverändert. Löst sich in conc. $H^{2}SO^{4}$ mit schwach gelber Farbe, welche beim Erhitzen in Roth, schliesslich Kaffeebraun übergeht. Die Pikrinsäureverbindung morgenrothe Prismen oder Blättchen, schmilzt bei 114,5—115°. Siehe auch unten C. Gräbe's Arbeit. Werden die zwei Naphtole am Rückflusskühler gekocht, so entstehen *Naphtylenoxyde*, im β-Fall zugleich der *Dinaphtyläther*. Freier Sauerstoff begünstigt diese Reaction, ist aber nicht erforderlich, da das Naphtol eventuell zu Naphtalin reducirt wird. Die beiden Dinaphtyl- und Dinaphtylenoxyde liefern mit Pikrinsäure Verbindungen, in denen auf je 1 Mol. ersterer, 2 Mol. der letzteren kommen.

Die besten Bedingungen zur Ueberführung der Naphtole in ihre Aether durch *Säuren* theilt C. Gräbe [2]) ausführlicher mit. Er beschreibt den *β-Naphtyläther* als weisse Blättchen, welche bei 105° (104—105° nach M. und W.) schmelzen, schwierig sublimiren und über 360° unverändert destilliren; sie sind wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol löslich. Die Pikrinsäureverbindung schmilzt bei 123° (nach M. und W. bei 122—122,5°) und wird durch Alkohol zersetzt.

Für den α-Aether scheint im Gegensatz zur β-Verbindung die Methode von Merz und Weith (s. o.) vortheilhafter als die Behandlung mit Schwefelsäure. — Eisessig verwandelt β-Naphtol bei 200° theilweise in den *Acetyläther*, welcher bei 70° (nach Schäffer 60°) schmilzt; α-Naphtol verhält sich gleich.

Chlor-β-naphtol, $C^{10}H^{6}Cl(OH)$, siehe bei β-Naphtolsulfonsäure.

Jodderivat des β-Naphtols: R. Meldola [3]).

Nitrirte Naphtole. Ein Mononitro-β-naphtol wurde von P.

---

1) Berl. Ber. **14**, 187.
2) Ann. Ch. **209**, 147; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1880. 460.
3) Ch. Soc. J. 1881, 47.

Jacobson [1]) durch Verseifen des Nitro-β-Acetnaphtalids dargestellt. Das Natronsalz bildet feine, haarförmige Krystalle; das Naphtol selbst, aus Alkohol krystallisirt, derbe, bei 103° schmelzende Nadeln, die in heissem Wasser ziemlich löslich sind. Es scheint verschieden von dem Nitro-β-Naphtol, welches von Stenhouse und Groves [2]) aus Nitroso-β-naphtol dargestellt worden ist (Schmp. 96°). Durch Reduction liefert es ein *Amido-β-naphtol*, dessen salzsaures Salz schöne, weisse Nadeln bildet, in wässriger Lösung durch Fe^2Cl^6 oder Chlorkalk bräunlich gefällt wird, das ein Pikrat (gelbe Nadeln) bildet, und bei Oxydation mit $K^2Cr^2O^7$ und H^2SO^4 β-Naphtochinon gibt. (Siehe dies.)

Tetranitronaphtol. Wird Monobrom- (Monochlor-) naphtalin erst durch Salpetersäure, dann mit Salpeterschwefelsäure nitrirt, so resultiren isomere *Tetranitrobromnaphtaline*, deren löslicheres durch warme Sodalösung in Tetranitronaphtolnatrium, $C^{10}H^3(NO^2)^4ONa$, einen als »*Heliochrysin*« bezeichneten Farbstoff, übergeführt wird. Auch andere Salze dieses Naphtols sind als Farbstoffe verwendbar; es bildet sich ferner leicht aus den Producten der Einwirkung von Aminen auf Tetranitrobromnaphtalin. (Farbwerke in Höchst [3]).)

β-Naphtol-α-sulfonsäure, $C^{10}H^6(OH)SO^3H$. Diese von Schäffer [4]) aus β-Naphtol dargestellte Säure entsteht beim Schmelzen der β-Naphtalindisulfonsäure (siehe diese) mit Kali. H. E. Armstrong und N. C. Graham [5]) beschreiben eine Anzahl Salze und Derivate derselben. Das *Calciumsalz*, $[C^{10}H^6(OH)SO^3]^2Ca + 5H^2O$ krystallisirt ausser in den von Schäffer beschriebenen Formen auch in dicken unregelmässigen Prismen. Das *Kalisalz* krystallisirt in mehreren Formen mit verschiedenem Krystallwassergehalt, aus heiss gesättigter Lösung in anscheinend quadratischen, langen, zugespitzten, verwitternden Prismen, unter anderen Bedingungen in mehr flachen prismatischen, luftbeständigen Formen. Löslichkeit in H^2O bei 15° etwa 1:50. Fluorescirt in Lösung blau, wie die anderen Salze, besonders nach NH^3-zusatz. Das *Bariumsalz*, mit $6H^2O$ krystallisirend, ist das charakteristischste Salz; es ist schwer löslich und bildet lange schmale, durchscheinende Prismen. — *Brom-β-naphtol-α-sulfonsäure*, $C^{10}H^5Br(OH)SO^3H$. Das *Kalisalz*, $C^{10}H^5Br(OH)SO^3K + 2H^2O$, krystallisirt aus der kaltgesättigten Lösung des Kalisalzes der obigen Sulfonsäure durch Zusatz von Brom aus. Es bildet

1) Berl. Ber. **14**, 803.
2) Ann. Ch. **189**, 153; Jahresber. f. r. Ch. **1877**, 482.
3) Berl. Ber. **14**, 2078; D. P. 14954 vom 17. December 1880.
4) Ann. Ch. **151**, 296.
5) Ch. Soc. J. 1881, **139**, 141.

breite, durchsichtige, gut ausgebildete dicke Prismen oder rhombische Tafeln. Bei 15° sind in 100 Thln. H^2O 0,4 Thln. Salz löslich, in siedendem Wasser löst es sich reichlicher. NO^3H oxydirt zu Phtalsäure. Das *Calciumsalz* bildet characteristische Formen: dünne, glimmerartige Plättchen mit sägenförmigen Umrissen und breiter speerförmiger Endigung. Es verwittert rapid an der Luft. — Ferner werden beschrieben: eine *Dibromsulfonsäure* und ein durch 4 Mol. Brom entstehendes Salz $C^{10}H^4BrSO^6K$, dunkelgelbe Blätter, in Lösung blutroth, welches die Verf. für *bromoxylnaphtochinonsulfonsaures Kali* halten. Ein analoges Chlorproduct existirt. — Salpetersäure scheint die β-Naphtolsulfonsäure in ein Salz $C^{10}H^4(O^2)(OH)\cdot SO^3K$, *oxynaphtochinonsulfonsaures* Kali, überzuführen.

Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf β-*naphtolsulfonsaures Kali* berichten Ad. Claus und O. Zimmermann [1]). Bei Anwendung gleich vieler Molecüle und 1—2-stündigem Erhitzen auf 60° erhält man nicht das zunächst zu erwartende β-Naphtolsulfonchlorid, sondern 1) ein nicht isolirtes Anhydrid der Sulfonsäure, 2) das Chlorid der β-*Naphtolsulfonsäureäthernaphtolsulfonsäure*, $C^{10}H^6(OH)_SO^2_O_C^{10}H^6_SO^3H$, welche ein in Wasser ziemlich schwer lösliches Kalisalz bildet, und im einfachsten Fall noch das Chlorid, 3) eine *Disulfonaphtolätherpyrophosphorsäure*, $P^2O^5H^2(O\cdot C^{10}H^6\cdot SO^3H)^2$, deren Kalisalz sich durch seine sehr bedeutende Löslichkeit in Alkohol und Wasser auszeichnet. — Bei Anwendung von 2 Mol. PCl^5 auf 1 Mol. Sulfonsäure und einer Reactionstemperatur von 100—150° erhält man ausserdem (Salz 2 wird am besten so dargestellt) durch Zersetzen des Products mit Wasser, 4) *Sulfonaphtolätherphosphorsäure*, $PO(OH)^2\cdot C^{10}H^6\cdot SO^3H$, deren Barytsalz in H^2O sehr schwer löslich ist, und ein *Anhydrid* derselben, aus 2 Mol. unter Austritt von H^2O entstehend, »*Aetherpyrophosphorsäuredinaphtylsulfonsäure*«, deren K- und Ba-salz leicht löslich sind und durch Alkali verseift werden, 5) eine aus $PO^4H^3 + 4C^{10}H^6(OH)SO^3H—4H^2O$ gebildete Aethersäure, 6) β-*Naphtolätherdisulfonsäure*, $O\begin{matrix}\diagup C^{10}H^6\cdot SO^3H \\ \diagdown C^{10}H^6\cdot SO^3H\end{matrix}$, deren Kalisalze in undeutlichen zweigartigen Gebilden krystallisirt, 7) *Tetraanhydronaphtolsulfonsäure*, $O\begin{matrix}\diagup C^{10}H^6\cdot SO^2\cdot O\cdot C^{10}H^6\cdot SO^3H \\ \diagdown C^{10}H^6\cdot SO^2\cdot O\cdot C^{10}H^6\cdot SO^3H\end{matrix}$, Flocken, die sich zu einer weichen Masse zusammenballen und deren Kalisalz aus Wasser als gelatinöse Masse, aus Alkohol in kleinen kugeligen Massen

1) Berl. Ber. 14, 1477.

erhalten wird; und endlich 8) Substanzen, welche durch Verdrängung der SO^3H-gruppe gegen Chlor entstehen, so ein *Dichlornaphtalin* (identisch mit Clèves ε-Dichlornaphtalin aus β-Naphtalindisulfonsäure + PCl^5), eine *Chlornaphtolätherphosphorsäure*, $PO(OH)^2 \cdot O \cdot C^{10}H^6Cl$, kleine, glänzende Blättchen, Schmp. 205°, und vielleicht ein gemischter Phosphorsäureäther von (2 Mol.) Chlornaphtol und (1 Mol.) Naphtolsulfonsäure. Er spaltet sich durch Alkalien unter Bildung von *Chlornaphtol*, $C^{10}H^6Cl(OH)$, welches aus heissem Wasser in feinen weissen Nädelchen, aus Alkohol, Aether (welche es sehr leicht lösen) in verfilzten Massen krystallisirt und sich zu stark glänzenden feinen Prismen vom Schmp. 115° sublimiren lässt.

Nitroso-β-Naphtolsulfosäure wurde von R. Meldola [1]) dargestellt und beschrieben. Das β-naphtolsulfonsaure Ammoniak ($C^{10}H^7 \cdot OH \cdot SO^3NH^4$, lange, flache, zugespitzte Prismen oder breite centimeterlange Tafeln, dessen Darstellung beschrieben wird) wird in 16—18 Theilen H^2O gelöst und mit der genau erforderlichen Menge Natriumnitrit versetzt, dann mit verdünnter Salzsäure langsam stark angesäuert, wieder mit NH^3 versetzt und dann die orangerothe Lösung durch Chlorbarium gefällt. Das so entstandene *grüne Bariumsalz*, $C^{10}H^5(NO)\langle{}^{O}_{SO^3}\rangle Ba + 2H^2O$, mikroskopische Nadeln, ist in heissem Wasser fast unlöslich, und wird durch verdünnte Salzsäure in das *orangerothe Bariumsalz*, $[C^{10}H^5(OH)(NO)SO^3]^2Ba + H^2O$, verwandelt, das man durch Krystallisation aus heissem Wasser reinigen kann: grosse flache Nadeln mit Goldglanz, bis zu 2 cm lang, bei 30° in 50 Thln. H^2O löslich. — Die *freie Säure* bildet orangefarbene mikroskopische Krystalle, ist äusserst löslich in H^2O und zersetzt sich bei mässigem Erhitzen. — Untersucht wurden noch das Silberammonium-, das Magnesium-, Zink-, Bleisalz und die Kupfersalze. Ein Acetyl- oder Methylderivat, wie auch die correspondirende Nitroverbindung (letztere durch K^3FeCy^6) konnten nicht erhalten werden. Brom wirkt ein. Zinn- und Salzsäure liefern die *Amido-β-Naphtolsulfonsäure*, $C^{10}H^5(OH)NH^2(SO^3H)$, lange, weisse Nadeln, in H^2O leicht löslich, sich besonders in den Lösungen der Salze leicht braun färbend, wird beim Erhitzen zersetzt. Verdünnte HNO^3 oxydirt zu Phtalsäure. Die drei substituirenden Gruppen sind daher wohl an denselben Benzolkern gebunden. Darauf hin werden Constitutionsformeln aufgestellt.

Mit Resorcin, Phenol, Diphenylamin, Benzyl-α-naphtylamin

1) Ch. Soc. J. 1881, 40; Berl. Ber. **14**, 532; vgl. Berl. Ber. **18**, 1994.

gibt die Nitrososäure (ähnlich wie Nitrosodimethylanilin) in Eisessig durch Schwefelsäure blaue oder rothe Farbstoffe. — Mit schwefligsaurem Ammoniak entstehen weisse Krystalle. Aus dem Naphtolgelb 5 des Handels, dem Kalisalz der *Binitronaphtolsulfonsäure*, $C^{10}H^4(NO^2)^2(OK)SO^3K$, welches man durch Sulfuriren des α-Naphtols zur Trisulfosäure und Nitriren der letzteren durch verdünnte Salpetersäure bei 50°, dagegen nicht durch Sulfuriren des Binitronaphtols, erhält, hat P. Lauterbach [1]) verschiedene Derivate dargestellt. Das *Kalisalz*, citronengelbe Krystallkrusten, ist in kaltem Wasser ausserordentlich schwer, in heissem leichter löslich, und fällt z. B. durch K^2SO^4 aus der Lösung der freien Säure. Durch conc. H^2SO^4 lässt sich ein saures hellgefärbtes, löslicheres Salz darstellen; kochende concentrirte HCl setzt die Säure in Freiheit. Das Na- und NH^4-salz sind leicht, die Ba- und Pb-salze sehr schwer löslich. — *Nitroamidonaphtolsulfonsäure*, $C^{10}H^4(NO^2)(NH^2)(OH)SO^3H$, entsteht aus voriger Verbindung und Zinnchlorür. Goldgelbe Blättchen, in kaltem Wasser unlöslich, in heissem ziemlich schwierig, in Alkalien mit blutrother Farbe löslich. — *Biamidonaphtolsulfonsäure*, $C^{10}H^4(NH^2)^2(OH)SO^3H$, mittelst Sn und HCl dargestellt, bildet ein Zinndoppelsalz, 2 Säuren + $5\,SnCl^2$, und krystallisirt in Blättchen, die in trockenem Zustand beständig sind. Leicht zersetzlich; wird durch Eisenchlorid in *Biimidonaphtolsulfonsäure*, $C^{10}H^4(SO^3H)(NH^2)\left\langle{}^{O}_{NH}\right\rangle$, übergeführt. Kupferrothe mikroskopische Nädelchen, in kaltem Wasser unlöslich, nicht basisch, löst sich in Alkalien und wird durch Säuren wieder gefällt. — Bei der Reduction des Naphtolgelb S. mit Zinkstaub und Ammoniak entsteht eine Verbindung $C^{20}H^{18}N^8O^{12}S^2$; unter anderen Bedingungen ein in Alkali blau lösliche Verbindung. — Bei der Oxydation des Naphtolgelb etc. wird keine Phtalsäure gebildet, so dass es vermuthlich die Constitution $C^4H^3(SO^3H)\cdot C^2\cdot C^4H(OH)(NO^2)^2$ besitzt.

β-*Naphtoldisulfonsäure*, P. Griess [2]).

α-*Naphtoltrisulfonsäure*, P. Lauterbach [3]).

Aethylnaphtol, $C^{10}H^6(C^2H^5)\cdot OH$, vgl. Aethylnaphtalin.

Azofarben aus den amidirten Methyl- und Aethyläthern aromatischer Säuren und den beiden β-*Naphtoldisulfosäuren* werden dargestellt laut Patent der Farbwerke Höchst [4]). Ebenso findet

1) Berl. Ber. **14**, 2028.
2) Berl. Ber. **14**, 2325.
3) Berl. Ber. **14**, 2029.
4) Berl. Ber. **14**, 2434; D.R.P. 15250 vom 22. Januar 1881.

jetzt das Methylnaphtalin und Dimethylnaphtalin (Sdp. 225—250°) des Theers durch Nitriren, Sulfuriren, Amidiren, Diazotiren und Paaren mit β-Naphtol oder dessen Sulfosäuren, oder durch Darstellung von methylirten Naphtolen (resp. deren Sulfosäuren) und Paaren mit diazotirten Sulfosäuren des Benzols oder Naphtalins oder Amidoazobenzols technische Verwendung zur Herstellung orangerother, rother und braunrother *Azofarben.* (Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin [1]).)

Ein Patent der badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen [2]) enthält die Beschreibung der Darstellung rother und violetter *Azofarben* aus Diazoanisolen oder deren Sulfosäuren, und Naphtolen oder deren Sulfosäuren. Zur Verwendung gelangen einerseits die amidirten Methyl-, Aethyl-, Amyläther von Phenol, Cresol und Naphtolen, oder deren Sulfosäuren (darzustellen durch Sulfuriren der Amidophenoläther oder aus den Phenoläthersulfosäuren), andrerseits β-Naphtol oder dessen Mono- und Disulfosäuren. Z. B. erhält man einen scharlachrothen Farbstoff, das »*Anisolroth*«, durch Lösen von 10 Kilo Anisidin und 30 Kilo conc. HCl in 200 Liter H^2O, Zusatz von 5,61 Kilo $NaNO^2$ und Eingiessen in eine stets alkalisch gehaltene Lösung von 18,2 Kilo β-naphtolsulfosaurem Natron. Die Aether der Amidonaphtole resp. -sulfosäuren erzeugen violette orseille ähnliche Farbstoffe.

β-Naphtol-Violett, vgl. Nitrosodimethylanilin. (R. Meldola [3]).)

Dioxynaphtaline. A. Weber [4]) macht zunächst genauere Angaben über die Darstellung des *α-Dioxynaphtalins.* Statt mit Kali kann man die entsprechende Disulfonsäure resp. ihr Natron- oder Kalksalz auch mit Natron bei 250—300° umsetzen. Er erhielt bis zu 95 % der Theorie. Aus Wasser: feine weisse Nädelchen, auch rautenförmige Blättchen. Aether und Alkohol lösen sehr leicht, Ligroïn und Benzol weniger. In reinem Zustand ist es luftbeständig. Schmp. 184—185° (Ebert und Merz 186°). In H-Atmosphäre sublimirbar. Reine alkalische Lösungen scheinen langsamer Sauerstoff zu absorbiren als schwach unreine. — Conc. H^2SO^4 bildet bei 120° eine Sulfosäure, deren Ca-salz in weissen Nädelchen langsam anschiesst; bei 160—180° entstehen SO^2 und eine in H^2O oder nur in Alkalien kirschroth lösliche Masse, vielleicht ein Aether des Dioxynaphtalins. — Der *Methyläther,* $C^{10}H^6(OCH^3)^2$,

1) Berl. Ber. **14**, 2604; D. R.P. 15649 vom 18. Febr. 1881.
2) Berl. Ber. **14**, 552; vergl. hierzu Berl. Ber. **12**, 144 und 2108.
3) Ch. Soc. J. 1881, 37.
4) Berl. Ber. **14**, 2206.

bildet in Alkohol und in Eisessig leicht lösliche weisse Blättchen, die leicht sublimiren und mit Wasserdämpfen übergehen. Schmp. 134°. Der *Acetyläther*, $C^{10}H^6(OC^2H^3O)^2$, krystallisirt aus Alkohol in weissen glänzenden, bei 129° schmelzenden Blättchen. — Die *Benzoylverbindung*, Blättchen, schmilzt bei 138—139°. — Ein β-Dioxynaphtalin darzustellen gelang nicht.

H. E. Armstrong, theilweise in Gemeinschaft mit N. C. Graham [1]) untersuchte das Verhalten der drei isomeren Naphtalindisulfonsäuren (siehe diese) gegen schmelzendes Kali. Wir wollen provisorisch, bis die Beziehungen zu der α- und β-Säure klargelegt sind, die Säure mit dem leichtest löslichen Kalksalz als 1), die mit dem schwerst löslichen Ca-salz als 3), die in der Mitte stehende als 2) bezeichnen.

Die Säure 1) gibt ein *neues Dioxynaphtalin* vom Schmp. 158°, welches aus H^2O lange, feine Nadeln bildet und darin minder löslich ist als das Folgende. o-Diazophenolsulfonsäure erzeugt keine Färbung. Es wird von conc. H^2SO^4 in eine *Tetrasulfonsäure* übergeführt, deren Ca- und Ba-salz schön krystallisiren. Ueberschüssiges Brom erzeugt dann eine dem Tribromphenol ähnliche Substanz; weniger Brom Bromsulfonsäuren, die wie die Sulfonsäure selbst nitrirt werden können.

Die Säure 2) gibt das *Dioxynaphtalin* von Dusart und von Darmstädter und Wichelhaus [2]) (Schmp. 186° nach Merz und Weith, 184—185° nach Weber (s. o.)), das nach Verf. über 200° sich schwärzt, ohne zu schmelzen, und, wie Griess gefunden hat, mit o-Diazophenolsulfonsäure eine prächtig rothe Färbung gibt.

Die Säure 3) gibt, wie Verf. in Bestätigung der Angaben von Ebert und Merz [3]) finden, mit Kali zunächst β-Naphtolsulfonsäure, und zwar die α-Sulfonsäure, welche auch von Schäffer [4]) (aus β-Naphtol) dargestellt worden ist. Man kann dies dann durch Kali weiter überführen in zwei näher beschriebene aber noch nicht genauer erforschte Substanzen, welche vielleicht auch Dioxynaphtaline sind. — Bezüglich der Constitution dieser Verbindungen vgl. die Einleitung zu Naphtalin.

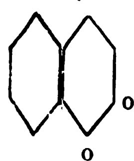
Dinitrodioxynaphtalindiäthyläther vgl. ε-Dichlornaphtalin.

Naphtochinone. Nach O. Miller [5]) scheinen bei der Oxydation des Acetyl-α-naphtols mit Chromsäure in Eisessig mehrere

1) Ch. Soc. J. 1881, 133, 141.
2) Compt. rend. **64**, 859; Ann. Ch. **144**, 124.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 328.
4) Ann. Ch. **152**, 296.
5) Berl. Ber. **14**, 1600.

Naphtochinone zu entstehen. Es muss auf die Abhandlung verwiesen werden.

Das α-*Naphtochinon* lässt sich völlig analog dem β-Chinon aus dem α-*Naphtolorange*, $C^6H^4(SO^3H)_N{=}N_C^{10}H^6_OH$ (α), das nach bekanntem Verfahren leicht zugänglich ist, durch Spaltung mit $SnCl^2$ und Oxydation des Amido-α-naphtols erhalten. Ausbeute gegen 40 % der aus dem Farbstoff theoretisch zu erwartenden Menge, so dass der Körper jetzt viel leichter als früher zugänglich ist. (C. Liebermann [1]).)

Für die Constitution des β-*Naphtochinons* erachtet C. Liebermann [2]) die Formel  für in hohem Grade wahrscheinlich, und zwar aus folgenden Gründen: 1) wegen dessen Aehnlichkeit mit dem Phenanthrenchinon; 2) ein Sauerstoffatom des Chinons steht in der β-Stellung, da es aus β-Naphtylamin durch Nitriren des Anilids etc. (s. o.) gewonnen werden kann; 3) verseift man dies Anilid zu Nitro-β-naphtylamin, $C^{10}H^6\langle{}^{NH^2\,(\beta)}_{NO^2}$, und eliminirt die Amidogruppe, so resultirt α-Nitronaphtalin, welches durch Form, Schmelz- und Siedepunkt, und weiter durch Ueberführung in das charakteristische α-Naphtylamin und dessen Acetverbindung identificirt worden ist. 4) Die beiden CO-Gruppen stehen an demselben Benzolkern, weil bei der Oxydation Phtalsäure resultirt; 5) zwischen den beiden Möglichkeiten der m- und der o-Stellung der beiden O-Atome an diesem Benzolkern entscheidet zu Gunsten der letzteren die Ueberführbarkeit des Nitro-β-acetnaphtalids in die Aethenylbase $C^{10}H^6\langle{}^{N}_{N}\rangle C_CH^3$, HCl durch Reduction, eine Reaction, deren Analoge seither nur bei den o-Verbindungen beobachtet sind.

β-*Naphtochinon.* Entsteht durch Oxydation des Amido-β-naphtols (aus Nitro-β-acetnaphtalid erhalten, s. o.) mit Chromsäuregemisch. Das erhaltene Product wurde zuerst von P. Jacobson [3]) für verschieden vom β-Naphtochinon, von Stenhouse und Groves [4]) gehalten, ein genauerer Vergleich, den C. Liebermann [5]) aus-

1) Berl. Ber. **14**, 1795.
2) Berl. Ber. **14**, 1791; s. a. schon 1315.
3) Berl. Ber. **14**, 803.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 482; Ann. Ch. **189**, 154.
5) Berl. Ber. **14**, 1310.

führte, erwies indess die Identität. Als Ausgangspunkt zur Darstellung dient das *Amido-β-naphtol*, welches ausser aus Nitro-β-acetnaphtalid und aus Nitronaphtol vom Schmp. 96° (St. und Gr.) auch nach Nietzki[1]) durch Reduction das β-Naphtolorange $C^6H^4(SO^3H)N{=}N_C^{10}H^6OH$ (β), sowie des Ponceau 3 G und des Echtroth des Handels erhalten werden kann. Letzterer Weg ist der ergiebigste. Man mischt den Farbstoff mit dem dreifachen Gewicht Zinnchlorür und so viel Salzsäure unter Erwärmen und Umrühren, dass ein Brei entsteht. Derselbe entfärbt sich bald völlig, wird abgesogen, gelöst und die Lösung entzinnt. Aus den erhaltenen Krystallisationen des salzsauren Salzes wird die Base durch conc. Sodalösung in Freiheit gesetzt, mit Aether aufgenommen von diesem befreit und trocken gepresst. Sie bildet Nadeln oder Blättchen, besitzt nach den drei Methoden dargestellt dieselben Eigenschaften und ist z. B. vom β-Amido-α-naphtol dadurch unterschieden, dass sie sich in Ammoniak mit gelber, beim Schütteln mit Luft braun werdender Farbe löst, während das Isomere unter denselben Bedingungen violette metallglänzende Häute des in Alkohol leicht mit violetter Farbe löslichen *Imidooxynaphtalins*, $C^{10}H^6{<}^{O\,(\alpha)}_{NH\,(\beta)}$, liefert.

Will man das aus dem Naphtolorange gewonnene Amidonaphtol gleich zum Chinon weiter verarbeiten, was für Darstellung im Grossen vorzuziehen ist, so zersetzt man besser die Lösung des Zinndoppelsalzes mit Zn und fällt durch Zusatz von schwefliger Säure, Schwefelsäure und Bichromatlösung nach Stenhouse's[2]) Angaben das Chinon direct aus. Es ist sofort rein, und die Ausbeute beträgt 25 statt 42 % des Ausgangsmaterials.

Das β-Naphtochinon schmilzt nicht bei 96°, (St. und Gr.), sondern wird erst bei 110—115° weich, aber zugleich schwarz, so dass kein eigentlicher Schmelzpunkt beobachtet werden kann. Dies Verhalten wird jetzt auch von Groves[3]) bestätigt. Man kann das Chinon leicht aus Aether in rothen Nadeln und besonders aus siedendem Benzol in hellorange rosettartig geordneten Nadeln erhalten.

Das zugehörige β-*Naphtohydrochinon* bildet silberglänzende gestreckte Blättchen, auch Nadeln; es löst sich in Alkali mit gelber, bei Luftzutritt intensiv grün werdender Farbe. Zur Er-

1) Briefl. Mittheilung an C. L., Berl. Ber. **14**, 1310.
2) Ann. Ch. **194**, 202.
3) Berl. Ber. **14**, 1658.

kennung des Chinons dienen ferner die characteristische Nitroverbindung und das durch Säuren entstehende Dinaphtyldichinhydron [1]), endlich das Absorptionsvermögen in alkalischer Lösung gegen Sauerstoff.

β-*Naphtochinonanilid*, $C^{16}H^{11}NO^{2}$. Entsteht in Form rother gold- bis grünglänzender Nadeln beim Vermischen der alkoholischen Lösungen des Chinons und von Anilin. Schmilzt über 240° und sublimirt (unter Auftreten von Cyanphenylgeruch) theilweise unzersetzt in rothen Nadeln. Wässrige, schweflige Säure reducirt auch kochend nicht. Concentrirte Salzsäure bildet ein gelbes, durch Wasser wieder zersetzbares Salz. Kaltes wässriges Kali löst das Anilid, welches durch Säuren wieder gefällt wird. Es ist in $H^{2}O$ nicht, in Alkohol schwierig löslich, aus Eisessig krystallisirbar. Es entsteht nach der Gleichung

$$2C^{10}H^{6}O^{2} + C^{6}H^{7}N = C^{16}H^{11}NO^{2} + C^{10}H^{8}O^{2}.$$

Bei Oxydation mit $KMnO^{4}$ entstehen über 40 % Phtalsäure.

Dieses β-Naphtochinonanilid war auch von Th. Zincke [2]) in Untersuchung genommen worden. Th. Z. erhielt es beim Vermischen der warmen Lösungen der Componenten in prachtvoll rothen metallischglänzenden Nadeln oder Blättern (bei längerem Erwärmen wurde die Bildung eines bei 180—181° schmelzenden »*Trianilids*« beobachtet). Es entsteht auch beim Stehen eines Gemisches von Anilin- und β-Naphtohydrochinonlösung unter O-Aufnahme. Ist auch in heissem $C^{6}H^{6}$ und $C^{7}H^{8}$ schwer löslich, woraus es in dunkleren compacteren Nadeln als aus Alkohol sich abscheidet. Es hat die Eigenschaften einer schwachen Säure, es liessen sich Salze des K, Na, Ba, Ca, Pb, Zn, Hg und Ag darstellen, deren Reindarstellung indess Schwierigkeiten bot. Auch Alkoholradicale lassen sich an Stelle von H einführen; dagegen können Säureradicale nicht glatt eingeführt werden. Der *Aethyläther*, $C^{10}H^{5}(C^{2}H^{5})O^{2}NHC^{6}H^{5}$, bildet orangegelbe, monokline Krystalle, die bei 103—104° schmelzen. — Reducirende Mittel wirken ein unter Bildung farbloser Substanzen.

Eisessig bewirkt bei längerem Kochen eine glatte Umwandlung des β-Anilids *zum Anilid* des *α-Chinons;* diese Reaction erfolgt leicht bei 140—150°, doch entsteht dann gleichzeitig gewöhnliches *Oxynaphtochinon* neben Anilin; ferner spaltet sich das β-Anilid in beide letzteren Substanzen beim Kochen mit 10 % Schwefelsäure enthaltenden Alkohols. Das *α-Anilid* entsteht (zuweilen neben dem

1) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 459. 2) Berl. Ber. 14, 1493.

oben erwähnten Trianilid) auch beim Erhitzen des β-Anilids mit Bromäthyl, oder des Silbersalzes des ersteren mit Acetylchlorid. Th. Zincke schliesst aus diesen Beobachtungen, dass die Isomerie der beiden Anilide nicht auf eine verschiedene Stellung der Sauerstoffatome zurückgeführt werden könne.

Indess zeigte dann C. Liebermann [1], dass die Umwandlung des β- in das α-Anilid wahrscheinlich in zwei Phasen erfolgt, nämlich:

$$\text{a)}\ C^{10}H^5\begin{array}{l}-OH\quad (\beta)\\ -O\quad\quad (\alpha)\\ -NC^6H^5\ (\alpha)\end{array} + C^2H^4O^2 = C^{10}H^5\begin{array}{l}-OH\ (\beta)\\ -O\quad (\alpha)\\ -O\quad (\alpha)\end{array} + C^6H^7N, C^2H^4O^2$$ [2]

sodass durch Spaltung Oxynaphtochinon entsteht, und

$$\text{b)}\ C^{10}H^5\begin{array}{l}-OH\ (\beta)\\ -O\quad (\alpha)\\ -O\quad (\alpha)\end{array} + C^6H^7N,\ C^2H^4O^2 = C^{10}H^5\begin{array}{l}-NHC^6H^5\ (\beta)\\ -O\quad\quad\quad (\alpha)\\ -O\quad\quad\quad (\alpha)\end{array} + H^2O +$$

$C^2H^4O^2$. Die erste Phase lässt sich durch Anwendung von HCl leicht verwirklichen, und Gleichung b) ist dadurch erwiesen, dass man beim Kochen von reinem Oxynaphtochinon (aus Martiusgelb) mit essigsaurem Anilin in Eisessiglösung in der That quantitativ das α-Anilid erhält.

Die oben gegebene Constitutionsformel des β-Anilids scheint ausser durch die Entstehungsweise des α-Anilids nach b) auch dadurch begründet, dass sie von der Säurenatur der Verbindung (die α-Verbindung ist nicht Säure) gut Rechenschaft gibt, ferner dadurch) dass das α-Anilid durch Kochen mit verdünnter Natronlauge in Oxynaphtochinon und Anilin gespalten werden kann. Zu derselben Formel der α-Verbindung gelangt C. Baltzer [3], welcher auch die leichte Spaltbarkeit des α-Anilids constatirt.

C. B. hat ferner folgende Derivate des α-Naphtochinons dargestellt: Verbindung $C^{16}H^9Br^2NO^2 = C^{10}H^4BrO^2(NHC^6H^4Br)$ entsteht durch Einwirkung von Brom auf α-Naphtochinonanilid in Schwefelkohlenstoff oder Eisessig. Schwer in Alkohol, leichter in Eisessig, Toluol und Benzol löslich. Tiefrothe glänzende Nadeln vom Schmp. 238—240°. Die Constitution ergab sich aus der Spaltung durch verdünnte NaOH oder alkoholische Schwefelsäure in das *Bromoxychinon* von Merz und Diehl und p-Bromanilin. Aus diesen beiden Componenten lässt es sich rückwärts durch Kochen in Eisessig darstellen. Reductionsmittel geben leicht wieder

---

1) Berl. Ber. 14, 1664.

2) + H^2O muss der Gleichung links noch hinzugefügt werden.

3) Berl. Ber. 14, 1899.

oxydirbare Producte; concentrirte alkoholische Kalilauge nimmt ein Bromatom heraus und bildet die Verbindung $C^{10}H^5O^2(NHC^6H^4Br)$. Aus Eisessig und Toluol krystallisirt sie in rothen Nadeln vom Schmp. 266—269°. Sie lässt sich spalten in Oxychinon und p-Bromanilin, und aus diesen wieder zusammensetzen. Aus Bromoxychinon und Anilin entsteht das *isomere Bromid* $C^{10}H^4BrO^2(NHC^6H^5)$, schöne rubinrothe vier- und achtseitige Prismen vom Schmp. 165 bis 166°), die schon durch kalte Natronlauge verseift werden. — Neben dem Bibrom- scheint noch ein *Tribromderivat* (Schmp. 185 187°) zu entstehen. Ueberschüssiges Brom liefert fast nur Bromoxychinon und eine bei 116° schmelzende Substanz. Chlor scheint ähnlich dem Brom zu wirken. Eine Verbindung $C^{10}H^5O^2(\overset{1}{N}HC^6H^4\overset{4}{NO^2})$ entsteht beim *Nitriren* des β-Chinonanilids durch rauchende NO^3H (bei Anwendung nicht zu grosser Mengen), auch in alkoholischer Lösung oder durch Anwendung salpetriger Säure; ferner aus p-Nitranilin und α-Naphtochinon im Rohr oder durch Kochen der alkoholischen Lösung, und auch aus dem Oxychinon etc. in essigsaurer Lösung. Ist in Alkohol fast unlöslich, in heissem Toluol und Eisessig löslich. Flache Nadeln, bei 270° noch nicht schmelzend. Durch alkoholische Schwefelsäure (schwieriger als obige Verbindungen) verseifbar. Mit alkoholischem Schwefelammonium resultirt ein *Phenylendiamin-Naphtochinon*, $C^{10}H^5O^2(NHC^6H^4NH^2)$ [1], feine rothe, bei 175—177° schmelzende Nadeln, in Benzol schwer, in Toluol leicht löslich; liefert bei der Spaltung Oxychinon. Beim Nitriren (auch durch N^2O^3) entsteht als Nebenproduct ein gelber, in Na^2CO^3 löslicher Körper. — Eine entsprechende m-Nitroverbindung wurde aus α-Naphtochinon und m-Nitranilin in alkoholischer Lösung erhalten, und schmilzt über 270°; sie gleicht durchaus der p-Verbindung. — Auch Bichlor- und Bibromnaphtochinon vereinigen sich mit primären Aminen.

Monochlornaphtochinonanilid, $C^{10}H^4ClO^2(NHC^6H^5)$, entsteht nach H. v. Knapp und G. Schultz [2], wenn man Anilin auf Dichlornaphtochinon (Schmp. 189°) in alkoholischer heisser Lösung einwirken lässt. Lange kupferrothe Nadeln, in H^2O nicht, in siedendem Alkohol leichter, in heissem Benzol reichlich löslich. Löst sich in conc. H^2SO^4 mit fuchsinrother Farbe. Schmp. 202°. Kochende conc. Zinnchlorürlösung reducirt zu *Monochlorhydronaphtochinonanilid*, $C^{10}H^4Cl(OH)^2(NHC^6H^5)$, welches aus Benzol

1) In der Abhandlung steht irrthümlich $C^{10}H^5O^2\text{-}C^6H^4(NH^2)^2$.

2) Ann. Ch. **210**, 189.

in kleinen rundlichen, schwach röthlichen Krystallen, welche bei 170—171° unter Zersetzung schmelzen. Trocken luftbeständig, oxydirt sich in alkoholischer Lösung wieder zu voriger Verbindung. In Kali roth löslich. Die *Acetyl*verbindung schmilzt bei 168—169°. — Analoge Toluidinverbindungen existiren.

Francis R. Japp und N. H. J. Miller [1]) liessen Benzoësäure auf α-Naphtochinon (zu dessen Darstellung sie eine kleine Modification vorgeschlagen) bei 160° einwirken. Unter Wasseraustritt bildet sich ein krystallinisches Product, *Benzonaphton* genannt, das in den üblichen Lösungsmitteln selbst beim Kochen unlöslich, ein wenig in Anilin und in Schwefelkohlenstoff bei 300° löslich ist. Das röthlichbraune, mikroskopische Nadeln bildende Pulver ergab die Zusammensetzung $(C^9H^4O)^n$, vielleicht $C^{27}H^{12}O^3 = 2C^{10}H^6O^2 + C^7H^6O^2 - 3H^2O$. Schmilzt über 360°. Kann nicht mittelst Benzoësäureanhydrid dargestellt werden. Gibt bei der Oxydation mit $KMnO^4$ Phtalsäure. Die Einwirkung von HJ und P, von Zinkstaub, schmelzenden Kali, erhitzten Natronkalk etc. gab keine Resultate. Verschiedene andere Säuren scheinen ähnlich einzuwirken.

Der Schmelzpunkt des **Oxy-naphto-chinons** wird von C. Baltzer [2]) zu 187—189° angegeben (Liebermann 190°) und ist nicht ganz constant, je nach dem rasch oder langsam zum Schmelzen erhitzt wird. Der *Aethyläther* desselben, $C^{10}H^5\langle{}^{O^2}_{OC^2H^5}$, aus dem Silbersalz und Bromäthyl dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in langen gelben, bei 126—127° schmelzenden Nadeln. — Unter gewissen Bedingungen entsteht aus dem Oxychinon ein *Dianilid* (Th. Zincke [3])). — *Bromoxychinon,* vgl. Chinonanilide.

Oxychinon und *Bromoxychinon* des Naphtalins, sowie *Sulfonsäure* derselben: vgl. bei Naphtochinonaniliden und bei β-Naphtol-α-sulfonsäure.

α-Naphtonitril lässt sich vortheilhaft durch HCl (spez. Gew. 1,16—1,17) bei 120—130° verseifen (Fr. Graeff [4])).

Naphtaldehyd, vgl. Naphtylacrylsäure.

Zur Darstellung von **Nitronaphtoësäure** kann man das rohe α-Naphtonitril direct mit Salpetersäure verseifen, worüber Fr. Graeff [4]) Angaben macht. Daneben entstehen isomere *Nitronitrile,*

1) Ch. Soc. J. 1881, 220; Berl. Ber. **14**, 1569.
2) Berl. Ber. **14**, 1899.
3) Berl. Ber. **14**, 1900.
4) Berl. Ber. **14**, 1061.

von denen ein in Aether schwerer lösliches *Mononitronaphtonitril*, das bei 205° schmilzt und feine weisse Nädelchen bildet, beim Verseifen durch rauchende HCl bei 120—130° eine bei 238° schmelzende *Nitronaphtoësäure* liefert. Letztere ist identisch mit der Ekstrand'schen Mononitro-α-naphtoësäure 2 (Schmp. 233°), wie durch Ueberführung in den Aethyläther (Schmp. 93°, nach E. 92°) constatirt wurde.

Naphtylacrylsäure (F. Lugli [1])). Naphtaldehyd, dessen Darstellung beschrieben wird (Ausbeute 5 % vom Gewicht des Naphtalins), wurde mit seinem halben Gewicht Natriumacetat und dem zehnfachen Gewicht Essigsäureanhydrid 10 Stunden auf 160—180° im Oelbad erhitzt. Die beim Erkalten resultirende feste gelbe Masse wurde mit Wasser gekocht, das aufschwimmende, beim Erkalten erstarrende Oel in Aether aufgenommen, der Verdampfungsrückstand in Kali gelöst und mit Salzsäure versetzt, worauf die Naphtylacrylsäure als voluminöse Masse ausfällt. Gereinigt durch Lösen in Alkohol, Behandeln mit Thierkohle, Versetzen mit Wasser und Krystallisirenlassen bildet sie nadelförmige Krystalle vom Schmp. 205—207°, die in Alkohol und Aether sehr leicht, in kaltem Wassser kaum, in heissem nur wenig löslich sind. Das *Silbersalz* ist eine weisse, schwer lösliche Masse. Ein *Aethyläther* konnte nicht gewonnen werden.

Dinaphtylverbindungen. Vgl. auch Aetherification der Naphtole.

Isodinaphtyl-(ββ)-sulfonsäuren, über welche Watson Smith bereits Mittheilung gemacht hat [2]), sind von Demselben und T. Takamatsu [3]) genauer studirt worden. Die früheren Angaben sind nach Folgendem zu modificiren.

ββ-*Dinaphtylmonosulfonsäure*, $C^{10}H^7\text{-}C^{10}H^6(SO^3H)$, aus (5 Thln.) Isodinaphtyl und (1 Thl.) Schwefelsäure bei 200° und 5—6-stündigem Erhitzen erhalten, bildet ein schwerlösliches *Kalksalz*, $(C^{10}H^7C^{10}H^6SO^3)^2Ca + 2H^2O$, zarte, weisse oder farblose, mikroskopische Nadeln; verlieren ihr Krystallwasser erst bei 200°. Das *Barium-* ist dem Calciumsalz sehr ähnlich. — Ausbeute gering. — ββ-*Dinaphtylsulfonsäure* scheint in *zwei isomeren* Modificationen, deren eine leicht-, deren andere schwerlösliche Barium- und Bleisalze bildet, bei Anwendung von mehr Schwefelsäure (7 Thle. auf 10 Thle. Dinaphtyldisulfonsäure) zu entstehen. Das *löslichere Bariumsalz*, ein gelbweisses krystallinisches Pulver oder eine glasartige

1) Gaz. ch. it. **11**, 393; Berl. Ber. **14**, 2830.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 484.
3) Ch. Soc. J. 1881, 551.

spröde Masse [1]), ist das schon früher als α-Modification beschriebene lösliche Salz und hat die Formel $\begin{array}{l}C^{10}H^6_SO^3 \\ | \\ C^{10}H^6_SO^3\end{array}\!\!>Ba + xH^2O$. Das *Isomere* bildet ein feines weisses, krystallinisches Pulver. Das lösliche *Bleisalz*, $\begin{array}{l}C^{10}H^6_SO^3 \\ | \\ C^{10}H^6_SO^3\end{array}\!\!>Pb + xH^2O$ stellt ein gelblich-weisses krystallines Pulver dar. — Ausserdem konnte durch grösseren Ueberschuss von Nordhäuser Schwefelsäure etc. noch ein leicht in H^2O lösliches ββ-*dinaphtyltetrasulfonsaures* Blei, $\begin{array}{l}C^{10}H^5(SO^3)^2Pb \\ | \\ C^{10}H^5(SO^3)^2Pb\end{array} + 6H^2O$, erhalten werden.

W. Knecht und J. Unzeitig [2]) theilen ihre Untersuchungen über die beiden *Dinaphtylenoxyde* jetzt ausführlicher mit. Dem schon Mitgetheilten [3]) ist hier Folgendes zuzufügen. Das α-*Dinaphtylenoxyd* schmilzt bei 184° (früher angegeben 180°; Merz und Weith 182—182,5°) seine Pikrinsäureverbindung, dunkelrothe Nadeln, bei 171°. Conc. H^2SO^4 löst es beim Erwärmen mit grauer Farbe, welche auf Zusatz von einem Tropfen NO^3H roth wird. Durch Zinkstaub wird es ein wenig unter Naphtalin- (nicht Dinaphtyl-) Bildung zersetzt.

Das β-*Dinaphtylenoxyd*, farblose, silberglänzende Blättchen oder breite Nadeln, aus β-Naphtol und Bleioxyd, schmilzt bei 158° (nach M. und W. bei 161°); ist in Alkohol sehr wenig, in erwärmtem Benzol ziemlich reichlich löslich. In kalter conc. Schwefelsäure löst es sich mit rosenrother Farbe, welche beim Erwärmen zuerst rothviolett, dann blauviolett, später dunkelblau, schliesslich braun wird. Auf Wasserzusatz entsteht dann eine orangerothe, stark fluorescirende Flüssigkeit. Die *Pikrinsäure*verbindung, zinnoberrothe Nadeln, heller wie die α-Verbindung, schmilzt bei 135° (nach M. und W. bei 170—171°) und ist unbeständiger als diese.

β-*Dichlornaphtylenoxyd:* Farblose seideglänzende Nadeln vom Schmp. 245°. Mit H^2SO^4 und HNO^3 gibt es wie folgende Verbindung Farberscheinungen. — Die correspondirende *Bromverbindung* bildet bei 247° schmelzende Nadeln. — Das β-*Dinitrodinaphtylenoxyd* schmilzt bei 221°, Nadeln; das Ba-salz der β-*Dinaphtylenoxydtetrasulfonsäure* bildet in Wasser ziemlich schwer

1) Wahrscheinlich ist nur letztere Beschreibung richtig, und erstere im Text irrthümlich gegeben. Ref.

2) Ann. Ch. **209**, 134.

3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 461.

lösliche Krystallschuppen, enthält 2 Mol. H^2O und zeigt in Lösung blauviolette Fluorescenz (stärker wie die α-Verbindung).

Auch Merz und Weith [1]) beschreiben die beiden Naphtylenoxyde. (Hierauf beziehen sich die oben zum Vergleich hergesetzten Zahlen von M. und W.)

Das **α-Naphtylenphenylenoxyd**, $\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^{10}H^6 \end{matrix} > O$ [2]), farblose aber gewöhnlich gelbe Nadeln vom Schmp. 178°, sublimirt bei 280° und destillirt über 360°. Conc. H^2SO^4 löst beim Erwärmen unter Grünfärbung, die durch HNO^3 roth wird. Zinkstaub wirkt nicht ein. Die *Pikrinsäureverbindung* (1 Mol. + 2 Mol.), dunkelrothe Nadeln oder Prismen, schmilzt bei 165° und wird durch Alkohol zersetzt. Chromsäure in Eisessig oxydirt zu einer *chinonartigen* Substanz $C^{16}H^8O^3$, wohl $\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^{10}H^4(O^2) \end{matrix} > O$, die schwierig in röthlichgelben Prismen krystallisirt, bei etwa 140° schmilzt und in Aether schwierig löslich ist. In Alkalien und kohlensauren Alkalien mit rother Farbe löslich, wird daraus durch Säuren gefällt. $KMnO^4$ oxydirt zu Phtalsäure. Zinkstaub bildet das α-Naphtylenphenylenoxyd zurück. — *Dichlornaphtylenphenylenoxyd*, $C^{16}H^8Cl^2O$, Nadeln, Schmp. 245°. *Dibromnaphtylenphenylenoxyd*, Schmp. 284°; *Dinitronaphtylenphenylenoxyd*, Schmp. 235°; das *Bariumsalz* der in weissen Blättchen krystallisirenden *Tetrasulfosäure:* in Wasser leicht löslich, hygroskopisch, krystallisirt mit $3H^2O$ (J. v. Arx [3])).

β-*Naphtylenphenylenoxyd* [2]), aus β-Naphtol, Phenol und PbO in sehr geringer Menge entstehend, ist identisch mit dem Oxydationsproduct des Phenylnaphtylcarbazols, welches Graebe und Knecht beschrieben haben [4]). Aus je 100 gr Naphtol und Phenol resultirt nur 0,1 gr Substanz. Die Lösungen fluoresciren stark violett oder blau; warme conc. H^2SO^4 wird von ihm rosenroth, dann allmälig blau gefärbt, Wasserzusatz gibt dann eine orangeroth fluorescirende Lösung. (J. v. A.)

PHENANTHREN.

C. Loring Jackson und J. Fleming White [5]) vervollständigen ihre frühere Angabe [6]), dass beim Erwärmen von o-Brom-

1) Berl. Ber. **14**, 195 ff.
2) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1880, 460.
3) Ann. Ch. **209**, 141.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 482.
5) Amer. Ch. J. **2**, 383.
6) Berl. Ber. **12**, 1965; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1879, 489.

benzylbromid in Aether mit Natrium *Anthracen*, ein bei 51° schmelzender Körper und eine pechartige Masse erhalten werden, dahin, dass Anthracen (nicht dessen Dihydrür), *Phenanthren*, Dibenzyl, ein Oel (Benzyltoluol oder Ditolyl?) und ein bromhaltiges Harz entstehen.

Phenanthrensulfonsäure. Durch Erhitzen von Phenanthren (3 Thle.) mit Schwefelsäure (2 Thle.) auf 170° erhielten H. Morton und W. Geyer [1]) eine Monosulfonsäure des Phenanthrens, welche sie für neu halten und β-Phenanthrensulfonsäure nennen. Sie bildet schöne weisse Nadeln mit starkem Perlmutterglanz, die sich schmierig anfühlen, ohne zu zerfliessen, und in H^2O und Alkohol leicht löslöch sind. Die Salze sind schwerer löslich als die der entsprechenden α-Säure. Das Bleisalz und Bariumsalz enthalten 3 Mol. H^2O. Beim Schmelzen mit Kali entsteht ein *Phenanthrol.*

Francis R. Japp und Edgar Wilcock [2]) beschreibt genauer die Darstellung des von ihnen aus Benzaldehyd, Blausäure und Phenanthrenchinon erhaltenen Körpers (in vorigem Bericht als $C^{22}H^{15}NO$ bezeichnet), der sehr glatt unter Anwendung von Ammoniak statt Blausäure bei 100° entsteht und *Benzenylamidophenanthrol*, $\begin{matrix} C^6H^4\text{—}C\text{—}O \\ | \quad\quad \| \\ C^6H^4\text{—}C\text{—}N \end{matrix}\!\!>\!C\text{—}C^6H^5$, genannt wird. Krystallisirt aus heissem Benzol in grossen Büscheln farbloser seideglänzender Nadeln, die bei 202° schmelzen. — Mit Cuminaldehyd entsteht analog das sog. *Cumenylamidophenanthrol*, $(C^{14}H^8ON)C\text{—}C^6H^4C^3H^7$, das ebenfalls Büscheln farbloser seideglänzender Nadeln bildet (aus Benzolpetroläther) und bei 186° schmilzt; mit Furfuraldehyd das *Furfurenylamidophenanthrol*, $(C^{10}H^8ON)C\text{—}C^4H^3O$, Schmp. 231°, seideglänzende Nadeln oder glänzende Blättchen. — Auch Acetaldehyd und Ammoniak, sowie Salicylaldehyd und NH^3 wirken auf Phenanthrenchinon ein, letztere erzeugen eine Substanz $C^{21}H^{14}N^2O$.

ANTHRACEN.

(Die Anthracenderivate, welche sich von Phtaleïnen etc. herleiten, z. B. Cöruleïn, sind bei letzteren [Triphenylmethan] besprochen.)

Um aus den *Rückständen* der Steinkohlentheerdestillation noch **Anthracen** zu gewinnen, schlägt Cyrus M. Warren [3]) im D. P.

1) Arch. Pharm. [3] **19**, 68; vgl. Berl. Ber. **18**, 1870; Journal of the americ. chem. soc. 1880, II, 203.

2) Ch. Soc. J. 1881, 225; vgl. Berl. Ber. **14**, 1569.

3) Berl. Ber. **14**, 553.

12933 vom 16. Juli 1880 vor, dieselben mit Petroleumrückständen innig zu mischen und wieder zu destilliren. Aus den destillirten Oelen krystallisire das Anthracen aus und werde von festen Paraffinen durch Extrahiren mit Petroleumöl etc. extrahirt.

Das Verhalten des **Anthracenbihydrürs** und **Aethylanthrabihydrürs** gegen *Salpetersäure* wird im Anschluss an die früher mitgetheilten Versuche von C. Liebermann und L. Lindemann bezüglich des Anthracens [1]) jetzt von C. L. und L. Landshoff [2]) beschrieben.

Anthracenbihydrür (1 Thl. in 3 Thln. Eisessig suspendirt) und Salpetersäure von 1,4 (1 Thl., verdünnt mit 1 Thl. Eisessig) vereinigen sich in der Kälte (in 1—2 Tagen) zu *Hydroanthracennitrit*, $C^{14}H^{10}N^2O^4$, einer bei 125° unter stürmischer NO-Entwickelung schmelzenden Substanz, welche aus wenig Benzol von 40° umkrystallisirt werden kann, aber am besten aus der Benzollösung durch Petroläther gefällt wird; sie bildet dann kleine, rosettenartig gruppirte, wasserklare Kryställchen. Sie ist isomer mit dem schon beschriebenen [1]) *Untersalpetersäureanthracen*, davon verschieden durch Schmelzpunkt, Löslichkeit und Verhalten gegen heisse, verdünnte Natronlauge, welche sie mit rothgelber Farbe zu ³/₄ löst, letzteres dagegen ohne zu lösen gelb färbt. C. L. und L. L. geben die Constitution folgendermassen wieder:

$$\text{I. } C^6H^4\Big\langle{CH(ONO) \atop CH(ONO)}\Big\rangle C^6H^4; \qquad \text{II. } C^6H^4\Big\langle{CH^2 \atop C(ONO)^2}\Big\rangle C^6H^4$$

Untersalpetersäureanthracen; Hydroanthracennitrit

(wo auch statt eines (ONO) ein (NO^2) stehen könnte). Beide geben mit Chromsäure und Eisessig Anthrachinon. *Nitronitrosoanthron*, $C^{14}H^8N^2O^4$, vielleicht $C^6H^4\Big\langle{CO \atop C(NO)(NO^2)}\Big\rangle C^6H^4$ bleibt zurück, wenn man die vorige Verbindung mit wässrigem Kali kocht. Krystallisirt aus Eisessig in langen goldgelben Nadeln, ähnlich dem Nitrosoanthron (Schmp. 146°), und schmilzt bei 263°. Durch Oxydation und Reduction werden die Stickstoffatome eliminirt; erstere gibt Anthrachinon, letztere Anthranol.

In der alkalischen Lösung des Hydroanthracennitrits (s. o.) befindet sich und wird daraus durch Säuren in rothgelben Flocken gefällt das *Nitrosooxanthranol*, $C^{14}H^9NO^3$, wohl $C^6H^4\Big\langle{CO \atop (CNO)(OH)}\Big\rangle C^6H^4$, eine in freiem Zustand recht unbeständige Verbindung, welche mit

1) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 473. 2) Berl. Ber. 14, 467.

Eisessig oder viel Alkohol gekocht rothe Dämpfe resp. Aethylnitrit gibt, während der unveränderte Theil blau wird. Chromsäure oxydirt zu Anthrachinon. — Das *Natronsalz* bildet schöne, orangefarbene, seideglänzende Nadeln von der Formel $C^{14}H^8NaNO^3$. Durch N^2O^3 wird es nicht in Nitronitrosoanthron übergeführt. — *Binitroanthron*, $C^{14}H^8N^2O^5$, bildet sich bei längerem Stehen der Salpetersäure-Mutterlauge des Hydroanthracennitrits. Bei 116° schmelzende, nicht in Alkali lösliche Krystalle. — *Aethylanthrabihydrür*, wie das Anthracenbihydrür mit NO^3H behandelt, liefert sog. *Aethylanthrahydrürnitrit*, $C^{14}H^8(C^2H^5)(NO^2)^3$. Grosse Krystalle, die bei 130° schmelzen, aber schon vorher (bei 100°) rothe Dämpfe entwickeln. Diese bestehen aus N^2O^3, NO und N; der Rückstand enthält Anthrachinon und Aethyloxanthranol, so dass vielleicht die Constitutionsformel $C^6H^4\langle{C(C^2H^5)(ONO) \atop C(ONO)^2}\rangle C^6H^4$ zutreffend ist. Neben diesem Nitrit entsteht *Aethylnitroanthron*, $C^{16}H^{13}NO^3$, vielleicht $C^6H^4\langle{C(C^2H^5)(ONO) \atop CO}\rangle C^6H^4$, bei 102° schmelzende Krystalle, die bei 130° erst Gas entwickeln. Beim Kochen des Nitrits mit Alkohol (und wahrscheinlich auch mit Eisessig) besser mit Alkohol bei 120°, entsteht *Aethylnitrosoanthron*, $C^{16}H^{13}NO^2$, gelbe Nadeln, die bei 135° schmelzen und unzersetzt destilliren, und dem schon beschriebenen Nitrosoanthron [1]) entsprechen. Beim Erhitzen des -Nitrits oder -Nitroanthrons mit Alkohol auf 140° wird Aethyloxanthranol gebildet, was beweist, dass sich in den beschriebenen Verbindungen die NO- oder NO^2-gruppen an der Mittelkohlenstoffgruppe befinden.

Oxanthrole, Hydroanthranole, Hydrokohlenwasserstoffe. Aus dem durch Reduction von Anthrachinon mit Natronlauge und Zinkstaub entstehenden (unbeständigen) *Oxanthranol*, $C^6H^4\langle{CH.OH \atop CO}\rangle C^6H^4$, hatte C. Liebermann, wie mitgetheilt [2]), durch Einwirkung von Alkyljodüren auf die Natriumverbindungen alkylirte Derivate z. B. das *Aethyloxanthranol*, dargestellt, und ihnen die Formel $C^6H^4\langle{CH.OR \atop CO}\rangle C^6H^4$ aus nahe liegenden Gründen zuertheilt. Indess war es sehr auffallend, dass diese Substanzen durch Jodwasserstoff und Phosphor in alkylirte Anthracenbihydrüre, $C^6H^4\langle{CHR \atop CH^2}\rangle C^6H^4$,

1) Jahresber. f. r Ch. 1880, 473. 2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 474.

übergeführt werden konnten. C. Liebermann [1]) zeigt jetzt, dass die letzteren Substanzen durch Eisessig und Chromsäure in der Kälte glatt wieder in die ersteren umgewandelt werden, und schliesst daraus, dass die Alkyloxanthrole *nicht* wie oben, *sondern* vielmehr folgendermassen $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CR.OH\\CO\end{matrix}\right\rangle C^6H^4$ constituirt sind, also dem Phenyloxanthranol Baeyers [2]) entsprechen. In der That zeigen sie mit letzterem die grösste Aehnlichkeit und Gemeinsamkeit der Eigenschaften, die sich auch auf die beiderseitigen Derivate, z. B. die Anthrahydrüre, erstreckt. — Ueber den Mechanismus obiger Reaction stellt C. L. Betrachtungen an (s. d. Originalabhandlung). Die Aethyl-, Methyl- und Amyloxanthranole sind von C. L. und L. Landshoff [3]), die Butylverbindungen von C. L. und Walder [4]) näher beschrieben worden. Da man statt Jodäthyl etc. die Bromverbindungen verwenden kann, so vereinfacht sich die Darstellungsweise dieser Substanzen, welche von C. L. und L. L. ausführlich angegeben wird. — Man erhält gute Krystalle durch Lösen in Benzol und Versetzen mit dem 3—4-fachen Volum Petroläther. Bei der *Amylverbindung* beträgt die Ausbeute etwa 60 % vom Gewicht des angewandten Anthrachinons. Das *Methyloxanthranol* bildet sich weit schwieriger als die übrigen und die Ausbeuten sind unbefriedigend. Es schmilzt bei 187°; seine Lösungen fluoresciren prächtig. Mit Jodwasserstoff und Phosphor gibt es auffallenderweise unter Abspaltung der Methylgruppe Anthracenbihydrür; auch gegen PCl^5 reagirt es — abweichend von den Homologen — nicht. Es ist daher vielleicht anders als diese constituirt.

Das *Aethylanthrabihydrür*, $C^{16}H^{16}$ hat das spez. Gew. 1,049 bei 18°, und siedet bei 320° (corr.); die *Amylverbindung* das spez. Gew. 1,031 bei 18°, siedet gegen 350°. Indess findet beim Sieden partielle Zersetzung beider statt, so dass man im luftverdünnten Raum destilliren muss; bei 570 mm Druck siedet die Amylverbindung constant unzersetzt bei 291—292°. Trotzdem liess sich die Dampfdichte nicht bestimmen, indess wurde eine Moleculargewichtsbestimmung auf chemischem Weg durch Oxydation zu Anthrachinon ausgeführt. (Zur Darstellung der Hydrüre genügt HJ vom spez. Gew. 1,27.)

Phosphorpentachlorid ersetzt die (OH)-gruppe der Oxanthranole

---

1) Berl. Ber. **14**, 452 ff.
2) Ann. Ch. **202**, 36; Jahresber. f. r. Ch. 1880, 432.
3) Berl. Ber. **14**, 455.
4) Berl. Ber. **14**, 462.

leicht und glatt gegen Chlor; nach Zusatz von Petroläther krystallisiren die Producte aus. Das *Aethyloxanthranolchlorid*, $C^{16}H^{13}ClO$, bildet wasserklare rhombische Krystalle vom Schmp. 88—89°, das *Amyloxanthranolchlorid*, sehr ähnlich, schmilzt bei 85°. In beiden (auch der Butylverbindung, s. u.) ist das Chloratom sehr beweglich (ähnlich wie beim Triphenylmethanchlorid); es wird durch heisses Wasser und durch Alkohol wieder eliminirt.

Die aus Amyloxanthranol und conc. Schwefelsäure entstehende Verbindung hat nicht die Formel $C^{19}H^{16}O$, sondern $C^{19}H^{14}O$; sie gibt bei der Oxydation mit CrO^3 in Eisessig neben einer bei 157° schmelzenden, in Ammoniak unlöslichen Substanz etwas Anthrachinoncarbonsäure; mit HJ und P in Eisessig entsteht ein bei 92° schmelzender, fast farblose Nadeln bildender, in den meisten Lösungsmitteln leicht löslicher Kohlenwasserstoff $C^{19}H^{18}$, der dem Triphenylmethan ähnlich ist.

Das *Butyloxanthranol* bildet (aus Alkohol) derbe Prismen, oder (aus Benzolpetroläther) schöne Nadeln vom Schmp. 130°. Das *Butylanthrabihydrür* ist ein dickflüssiges klares Oel von auffallender Fluorescenz; es gibt beim Ueberleiten über glühenden Bimsstein reines Anthracen, bei der Oxydation mit CrO^3 in Eisessig (kalt) entsteht wieder -Oxanthranol, beim Kochen quantitativ Anthrachinon. Das *Butyloxanthranolchlorid* bildet tafelförmige, bei 78° schmelzende Krystalle, die durch HNO^3 roth gefärbt werden und beim Kochen mit Wasser das Oxanthranol regeneriren.

Die **Homologen des Anthracens**, welche ihr Alkoholradical an der Mittelkohlenstoffgruppe desselben enthalten, sind durch eine Arbeit von C. Liebermann und G. Tobias [1]) jetzt leicht und in grosser Menge zugänglich geworden.

Amylanthracen, $C^6H^4 \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C(C^5H^{11}) \diagdown}{\diagdown CH \diagup} C^6H^4$. Wurde zuerst bei einer Darstellung von Amyloxanthranol (s. pag. 440) statt des letzteren erhalten. Mit Alkohol angefeuchtetes Anthrachinon (30 gr) wird mit möglichst oxydfreiem Zinkstaub (100 gr) und Natronlauge (500 gr, 10 %-ig) 4 Stunden gekocht, dann unter weiterem Erhitzen Bromamyl (24 gr) im Lauf eines Tages langsam zugegeben. Das Bromamyl wird abdestillirt, die Lösung abgegossen, die zinkstaubhaltige Masse getrocknet, dann mit heissem Alkohol extrahirt. Es krystallisirt etwas Anthracen und in Lösung bleibt ein schwierig erstarrendes Oel, welches — wie unten ausgeführt — leicht in

2) Berl. Ber. 14, 795.

Amylanthracen übergeht. Dieses Oel, welches aus der alkoholischen Lösung bei vorsichtigem Wasserzusatz — oder durch Winterkälte — in weisse Krystalle übergeführt werden kann, die in den üblichen Lösungsmitteln zerfliessen, ist ***Amylhydraanthranol***, $C^{19}H^{22}O = C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix} C(C^{5}H^{11})(OH) \\ CH^{2} \end{matrix}\right\rangle C^{6}H^{4}$. Es geht schon beim Trocknen im Vacuum oder über conc. Schwefelsäure allmälig (im ersteren Fall binnen 5 Tagen) in Amylanthracen über, das ja nur $1 H^{2}O$ weniger enthält (OH und H); ferner wird diese Ueberführung bewirkt durch Kochen der alkoholischen Lösung mit etwas Salzsäure, oder einigen Tropfen conc. Schwefelsäure, oder durch Einleiten einiger HCl-blasen in die kalte alkoholische Lösung, wodurch das Amylanthracen allmälig in Nadeln auskrystallisirt, vortheilhaft endlich auch durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Pikrinsäure, wobei die gelbe Farbe in Braun umschlägt und beim Erkalten die *Pikrinsäureverbindung* des Amylanthracens in sehr charakteristischen, aus schwachbraunrothen Nadeln bestehenden, freischwimmenden Kugeln abscheidet. Sie schmilzt bei 115° und wird durch NH^{3} leicht in die Bestandtheile zerlegt. — Das Amylhydroanthranol ist nicht aus Amyloxanthranol durch Reduction, auch nicht durch Amylirung des v. Perger'schen Hydroanthranols (siehe unten) gebildet worden, sondern ist durch Amylirung zunächst entstandenen Anthranols, $C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix} C(OH) \\ | \\ CH \end{matrix}\right\rangle C^{6}H^{4}$ und nachherige Hydrirung des letzteren gebildet zu denken. Der experimentelle Nachweis dafür konnte noch nicht geführt werden. Auch aus Amyloxanthranol (oder Aethyl-) entsteht es (resp. die Aethylverbindung, siehe unten), wenn man es mit Zinkstaub und Ammoniak (statt Natron) kocht.

Das *Amylanthracen* bildet farblose bis meergrüne Nadeln von grosser Krystallisationsfähigkeit, zerfliesst in Ligroïn und Benzol, ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich und fluorescirt schön blau. Schmp. 59°. Conc. $H^{2}SO^{4}$ gibt eine grüne, beim Erwärmen rothe Lösung. Durch kalte CrO^{3} in Eisessig wird es wieder zu Amyloxanthranol. — Wie im Anthracen die beiden mittelständigen H-atome, so wird im Amylanthracen das eine derselben, welches noch vorhanden ist, leicht substituirt. — Das ***Amylmonobromanthracen***, $C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix} C(C^{5}H^{11}) \\ | \\ CBr \end{matrix}\right\rangle C^{6}H^{4}$, durch Bromiren in CS^{2} gewonnen, bildet hübsche gelbe, bei 76° schmelzende Nadeln, deren

alkoholische (fluorescirende) Lösung mit Pikrinsäure orangegelbe, bei 110° schmelzende Nadeln des Pikrats gibt. — Das *Amylmonochloranthracen*, $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C(C^5H^{11}) \\ | \\ CCl \end{matrix} \right\rangle C^6H^4$ schiesst aus der alkoholischen prachtvoll blau fluorescirenden Lösung in bei 70—71° schmelzenden hellgelben Nadeln an; die *Pikrinsäureverbindung* bildet rothe Nadeln. Unter gewissen Bedingungen entsteht statt dieses Chlorids das Amyloxanthranolchlorid (s. o.).

Das *Butylanthracen*, $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C(C^4H^9) \\ | \\ CH \end{matrix} \right\rangle C^6H^4$, bildet prächtige, fluorescirende Nadeln, die bei 57° schmelzen und mit *Pikrinsäure* eine braunrothe Doppelverbindung bilden. Das zugehörige *Hydranthranol* ist der entsprechenden Amylverbindung sehr ähnlich.

Das *Aethylanthracen*, $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C(C^2H^5) \\ | \\ CH \end{matrix} \right\rangle C^6H^4$, aus *Aethyloxanthranol* dargestellt (s. o.), ist in Alkohol viel leichter als die Butylverbindung löslich und krystallisirt daraus in zu Kugeln gruppirten grossen Blättern, die bei 60—61° schmelzen. Es ist isomer mit Fittig's Atronol und dem Dimethyltolen von Goldschmiedt und Hepp.

Kurz vor den mitgetheilten Untersuchungen Liebermann's lehrte H. v. Perger[1]) ein neues Reductionsproduct des Anthrachinons, das **Hydranthranol**, $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH(OH) \\ | \\ CH^2 \end{matrix} \right\rangle C^6H^4$, von ihm *Dihydroanthranol* genannt, kennen, welches dem obigen Amyl- etc. -Hydranthranol zu Grund liegt. Er reducirt Anthrachinon (50 gr) mit Ammoniak (300 cc + 200 cc H^2O) und Zinkstaub (100 gr) in der Hitze, bis die Farbe der anfangs blutrothen Lösung in Gelb übergegangen ist, was nach 3 Stunden eingetreten ist. Das ölige gelbe, beim Erkalten zu Kügelchen erstarrende Product wird vom Zinkstaub durch Auskochen mit Alkohol oder Wasser, oder besser, da diese bei andauerndem Erhitzen zersetzend wirken, mit Petroläther von 40—60° Sdp. getrennt. Aus Alkohol erhält man ein erstarrendes Oel, aus Wasser weisse seideglänzende Nadeln, aus Petroläther lange feine, durchscheinende, seideglänzende Nadeln. Als Nebenproduct wurde *Anthranol*, und als Zersetzungsproduct Anthracen beobachtet. Die Substanz ist leicht veränderlich; ihre Analysen führten zur Formel $C^{14}H^{12}O$. Sie ist ausgezeichnet durch

1) J. pr. Ch. [2] 28, 137.

ihr leichtes Uebergehen in Anthracen unter Abspaltung von Wasser (ganz analog den oben beschriebenen substituirten Hydranthranolen). Schon beim Kochen der wässrigen Lösung scheidet sich Anthracen aus, ebenso durch Natronlauge, beim Kochen mit Alkohol, der mit etwas Eisessig versetzt ist, beim Stehen oder Erwärmen der Lösung in H^2SO^4, aber auch schon beim Liegen an der Luft und rasch über Schwefelsäure tritt die Wasserabspaltung ein. Die vorsichtig und rasch geschmolzene Masse ist haltbarer. Sie ist auch in Benzol, Aether und CS^2 löslich. — Acetylchlorid bildet Anthracen, Brom in CS^2 Bibromanthracen. Schmelzendes Kali liefert etwas Anthranol. — Ausbeute bis zu 75 %. — Die Reaction bietet ein Mittel zur leichten Darstellung von Anthracen aus Anthrachinon.

Oxyanthranol, $C^6H^4{<}\begin{smallmatrix}C(OH)\\|\\CH\end{smallmatrix}{>}C^6H^3(OH)$, (nicht zu verwechseln mit Oxanthranol!) erhielten C. Liebermann und S. E. Simon[1]) aus Oxyanthrachinon mit Zinkstaub und Ammoniak. Farblose bei 202—206° unter theilweise Zersetzung schmelzende Nädelchen, welche in kaltem Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind und fast unzersetzt destilliren (?). — Das *Biacetyloxyanthranol,* $C^6H^4{<}\begin{smallmatrix}C(OC^2H^3O)\\|\\CH\end{smallmatrix}{>}C^6H^3(OC^2H^3O)$ krystallisirt hübsch und schmilzt bei 155°. — Durch HJ wird das Oxyanthrachinon in anderer Art reducirt.

Dexoxyalizarin, $C^6H^4{<}\begin{smallmatrix}C(OH)\\|\\CH\end{smallmatrix}{>}C^6H^2(OH)^2$, hat H. Römer[2]) durch Reduction des Alizarins (50 gr 11 %ige Paste) mit Ammoniak (800 gr 2½ %ig) (oder Kali) und Zinkstaub (50 gr) dargestellt. Man kocht 10 Minuten (bis kein Alizarin mehr durch das Absorptionsspectrum der Lösung angezeigt wird) und filtrirt in Salzsäure 500 gr auf 1500 gr H^2O) hinein. Es fällt ein nahezu weisser, grossflockiger Niederschlag, der an der Luft gelb bis braun wird und leicht wieder in Alizarin übergeht. Durch Lösen in Alkohol und Wasserzusatz erhält man Blättchen oder lange, glänzende, gelbe Nadeln, welche an der Luft durch Abgabe des Krystallwassers matt werden, aber sonst beständig sind. Schmp. 208°. Die Substanz ist *Dexoxyalizarin,* $C^{14}H^{10}O^3$. In Eisessig, Alkohol, Aether leicht, in Benzol schwerer löslich. In conc. H^2SO^4 mit goldgelber Farbe löslich ohne Absorptionsstreifen, der indess (bei

1) Berl. Ber. **14**, 1264.

2) Berl. Ber. **14**, 1259.

D.) nach einiger Zeit characteristisch auftritt und nach langem Stehen wieder verschwunden ist. Verdünntes Kali oder Natron lösen es mit grüngelber Farbe (ohne Absorptionsstreifen oder Fluorescenz), welche unter Alizarinbildung beim Schütteln mit Luft, in Grün, Gelb, Tiefgrün, Roth, schliesslich Purpurviolett übergeht.

In der alkalischen Lösung, welche bei der Darstellung der Substanz dient, ist zunächst *kein* Desoxyalizarin enthalten (da sie luftbeständig ist), letzteres bildet sich vielmehr erst beim Fällen mit HCl. — Das Entstehen eines *Triacetyldesoxyalizarins*,

$$C^6H^4{<}\overset{C(OC^2H^3O)}{\underset{CH}{|}}{>}C^6H^2(OC^2H^3O)^2$$

(lange, seideglänzende, weisse Nadeln vom Schmp. 188°) erweist die oben gegebene Constitutionsformel. — Bei längerer, oder energischerer Reduction des Alizarins entsteht ein anderes Reductionsproduct.

Nitro- und Amidoderivate des **Anthrachinons** (Ad. Claus und A. Hertel [1])). Bibromanthracen wird durch HNO^3 (1,49 spez. Gew.) in *Mononitroanthrachinon* übergeführt (hellgelbe Nädelchen, Schmp. 230° (uncorr.)), welches identisch ist mit dem von Böttger und Petersen [2]) beschriebenen (die Methode der Letzteren führt nur unter bestimmten Umständen zum Ziel). Bei stärkerer Einwirkung der Salpetersäure entsteht das *α-Dinitroanthrachinon* von B. und P. [3]) (Gräbe und Liebermann's [4]) Isoderivate.). Die Mononitroverbindung gibt mit Natriumamalgam *Amido-* (nicht Azo-)verbindungen (s. u.). Beim Erhitzen mit Zinkstaub resultiren Anthracen und Anthrachinon. — Das *Amidoanthrachinon*, Schmp. 254° (uncorr.), ist identisch mit dem von B. und P. entdeckten, verschieden von dem von Perger [5]) aus Anthrachinonsulfosäure dargestellten. — *Tribromanthracen* wird durch rauchende HNO^3 in ein Gemisch mehrerer Substanzen übergeführt, deren einer Br- und N-haltig ist und mit Na-amalgam nicht die Anthrachinonreaction zeigt, unter denen auch Monobromanthrachinon vorhanden ist. — *Tetrabromanthracen* wird in *Nitrobibromanthrachinon* oder in *Mononitromonobromanthrachinon* übergeführt; letzteres bildet feine, fast weisse, bei 261° (uncorr.) schmelzende Nädelchen, welche wie alle bis dahin untersuchten Bromnitroanthrachinone mit Na-amalgam erst Hydrochinon bilden, dann Br gegen H und NO^2 gegen NH^2 austauschen, während die Chinongruppe regenerirt wird. Dabei

1) Berl. Ber. **14**, 977.
2) Ann. Ch. **166**, 148.
3) Ann. Ch. **160**, 147.
4) Berl. Ber. **8**, 905.
5) Berl. Ber. **12**, 1566; Jahresber. f. r. Ch. 1879, 491; 1880, 475.

entsteht dasselbe Amidoanthrachinon wie oben. — Aus *Bibromanthracentetrabromid* endlich entstehen zwei Körper, darunter hauptsächlich *Dinitrotetrabromanthrachinon*, rothbraun, aus Alkohol zu krystallisiren, Schmp. 105°. Nicht sublimirbar, gibt mit Kali dunkelbraune Producte, mit Na-amalgam das *Diamidoanthrachinon* von B. und P. [1]).

Eine weitere Mittheilung von Ad. Claus und C. Diernfellner [2]) beschreibt folgende Verbindungen:

Dinitrobromanthrachinon, $C^{14}H^{5}Br(NO^{2})^{2}O^{2}$, aus Tribromanthracen durch Salpeterschwefelsäure dargestellt, bildet gelbe Krystallnadeln vom Schmp. 213° (uncorr.), die sich in Eisessig, Benzol, Chloroform ziemlich leicht, in Aether und Alkohol weniger lösen, nicht sublimirt werden können und mit Na-amalgam die Chinonreaction geben.

Das *Nitrobibromanthrachinon*, $C^{14}H^{5}Br^{2}(NO^{2})O^{2}$ (s. o.), sublimirbar in feinen gelben Nadeln vom Schmp. 245° (uncorr.), leicht in heissem Eisessig, weniger in Alkohol, Aether und Chloroform löslich, gibt mit Na-amalgam in der Kälte quantitativ Amidoanthrachinon (s. o.), mit Zn + $C^{2}H^{4}O^{2}$ oder $SnCl^{2}$ (kalt) hingegen *Amidobibromanthrachinon*, sublimirend in prachtvollen, rothen feinen Nadeln vom Schmp. 169—170°, in Lösungsmitteln nur wenig, in verdünnten Säuren nicht löslich. Na-amalgam löst das Brom heraus. — Kochendes alkoholisches Alkali setzt sich mit dem Nitrobibromanthrachinon nur wenig um unter Bildung eines phenolartigen Körpers; alkoholisches Ammoniak bei 100° führt es über in eine Verbindung $C^{14}H^{7}Br^{2}N^{3}$, vielleicht eine *Azoverbindung*, $C^{6}H^{4}\left\langle{C(NH) \atop C(NH)}\right\rangle C^{6}HBr^{2}\text{–}N{=}N\text{–}C^{6}HBr^{2}\left\langle{C(NH) \atop C(NH)}\right\rangle C^{6}H^{4}$, (Tetrabromtetraimidoazoanthracen), hellrothe Nadeln vom Schmp. 233° (uncorr.) — *Dinitrobibromanthrachinon*, aus Tetrabromanthracen und Salpeterschwefelsäure, ist schwer löslich, am besten aus Eisessig krystallisirbar in bei 239° schmelzenden gelben Nädelchen. Nicht sublimirbar, gibt mit Na-amalgam *Diamidoanthrachinon* (s. o.) mit $SnCl^{2}$ bromhaltige Producte. Alkalien zersetzen die Dinitrodibromverbindung, wie auch alkoholisches NH^{3}, unter Bromabspaltung. Auch Anilin wirkt ein.

Zur Darstellung des **Monoxyanthrachinons** aus käuflichem anthrachinonmonosulfosaurem Natron gibt S. E. Simon [3]) genauere

1) Ann. Ch. **160**, 147.
2) Berl. Ber. **14**, 1333.
3) Berl. Ber. **14**, 464.

Vorschrift, nach welcher man etwa 40 % der theoretischen Ausbeute erhält. Aus Alkohol schiesst es in glänzenden, goldgelben bei 302° schmelzenden Blättchen an.

Beim Behandeln mit dem 15-fachen Gewicht rauchender Salpetersäure von 1,52 bei 60—70° entsteht ein *Dinitrooxyanthrachinon,* $C^{14}H^5(NO^2)^2(OH)O^2$, das starke, lichtbrechende Krystalle (wie Chrysaminsäure), oder zuweilen seideglänzende, bald matt werdende Nadeln bildet. Schmp. 268—270°. In kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, mit gelber oder gelbrother Farbe. Schwer in Alkohol, Aether, Benzol, leicht in Anilin (braunroth) löslich. Färbt Wolle und Seide schön orange. Schmilzt bei allmäligem Erhitzen unter Zersetzung, bei raschem verpufft es. Schwache Säure, zersetzt Acetate. Die (gefärbten) Salze verpuffen beim Erhitzen.

K-salz: rothe Blättchen mit goldigem Schimmer, wird bei mässigem Erwärmen tiefroth ohne Zersetzung. In H^2O schwer löslich; wasserfrei. — Ag-salz: rothe metallisch glänzende Nadeln, schwer löslich in H^2O; wasserfrei. — Cu-salz: + $2H^2O$, schwer lösliche ockerfarbene Nadeln. — Mg-salz: + $5H^2O$, sehr leicht lösliche, orangefarbene Nadeln. — NH^4-salz: orangefarbene goldglänzende Blättchen.

Natriumsulfhydrat (spez. Gew. 1,06) und andere Reductionsmittel reduciren (in der Siedehitze) zu zwei noch nicht näher beschriebenen Substanzen.

Zur Darstellung des **Alizarins** empfehlen A. Domeier und C. J. Marzell[1]) den Auszug der Alizarinschmelze mit SO^2 zu sättigen, das Alizarin abzufiltriren, die Lauge mit Kalk zu causticiren, den schwefligsauren Kalk wieder mit H^2SO^4 zu zersetzen etc.

Aus Anthrachinon, Alizarin, Anthra- und Flavopurpurin, Cörulein werden nach dem Patente von Maurice Prud'homme[2]) Nitroproducte dargestellt und letztere durch Erhitzen mit H^2SO^4 in Sulfosäuren übergeführt. Diese Sulfosäuren, ihre Salze und die Hydroxylverbindungen, welche man durch Schmelzen der Sulfosäuren mit Alkalihydraten erhält, sind Farbstoffe.

---

1) Berl. Ber. **14,** 554; 1425; D. R.P. 12938 vom 11. Aug. 1880; E. P. 2784 vom 7. Juli 1880.

2) Berl. Ber. **14,** 2318; D. R.P. 15616 vom 28. Januar 1881.

HÖHERE KOHLENWASSERSTOFFE.

Wird **Pyren** in ätherischer Lösung über eine wässrige Lösung von Kaliumnitrit geschichtet und dann langsam Säure zugefügt, so enthält nachher der Aether Mono- und Dinitropyren, welche man durch Alkoholchloroform trennt. Das *Dinitropyren* ist in Alkoholchloroform fast unlöslich, in Alkohol sehr schwer, auch nur in grossen Mengen Aether, Chloroform oder Benzol löslich, und scheidet sich aus letzterem in kleinen mikroskopischen Nädelchen von gelblich grüner Farbe aus. Es ist identisch mit dem Graebe'schen [1]) Dinitropyren, schmilzt aber erst über 240°.

Das *Mononitropyren* bildet nach genügendem Umkrystallisiren centimeterlange, hellgelbe bis rothbraune Nadeln, schmilzt bei 148 bis 149° und ist ebenfalls identisch mit dem von Gräbe, von Hintz und vom Verf. früher dargestellten Nitropyren, obgleich die Schmelzpunkte nicht ganz übereinstimmen (Gr. [2]) und Verf. 140—142°, Hintz [1]) 149,5—150,5°).

Amidopyren entsteht als salzsaures Salz durch Behandeln des Nitropyrens mit Sn und HCl. Homogene Nädelchen, in Alkohol mit prachtvoll blauer Fluorescenz löslich, daraus in grossen, schwach gelben Nadeln krystallisirend, in Wasser fast unlöslich. Die alkoholische Lösung färbt einen Fichtenspan intensiv roth. Beim Umkrystallisiren wird es etwas zersetzt. Ein Zinndoppelsalz wurde nicht erhalten. Die freie Base bildet stark glänzende, quadratische Blättchen von Broncefarbe, auch flache Nadeln, schmilzt bei 116°, fluorescirt stark in alkoholischer Lösung, besonders in stark verdünnter (nicht bei Gegenwart von $SnCl^2$), ist ausser in Wasser in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, zeigt normale Dampfdichte und lässt sich nicht diazotiren. — Das neutrale Sulfat bildet ein pistazingrünes Pulver (G. Goldschmiedt [3])).

Das von O. Burg [4]) im Braunkohlentheer aufgefundene **Picen** ist auch in den Destillationsproducten der californischen Petroleumrückstände enthalten und von C. Graebe und J. Walter [5]) daraus dargestellt und näher untersucht worden. Bezüglich der umständlichen Reinigung wird auf die Abhandlung verwiesen. Der

1) Berl. Ber. **10**, 2143; Jahresber. f. r. Ch. 1877, 500.
2) Ann. Ch. **158**, 292.
3) Wien. Monatsh. **2**, 580; Wien. Anz. 1881, 195; Berl. Ber. **14**, 2279.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 481.
5) Berl. Ber. **14**, 175.

Nachweis der Identität liess sich besonders durch die gut krystallisirende *Brom*verbindung führen. Das durch Oxydation erhaltene Chinon weist darauf hin, dass das Picen in die Reihe C^6H^6, $C^{10}H^8$, $C^{14}H^{10}$, $C^{18}H^{12}$, $C^{22}H^{14}$ gehört, in welcher die Siedepunkte in regelmässiger Beziehung zu einander stehen (80,5°, 217°, 335° 436°, 520; Differenzen 136,5°, 110°, 101° 84°, zweite Differenzen 18,5°, 17,17°). Der Siedepunkt wurde zu 518—520° mittelst des Crafts'schen Luftthermometers bestimmt; die Dampfdichtebestimmungen nach V. Meyer in Stickstoff ausgeführt, ergaben die erwarteten Resultate. — Neben dem Picen sind in untersuchtem Material. noch sehr beständige sauerstoffhaltige Körper vorhanden. Mit ihm vielleicht identisch ist der von Smith erwähnte, von M. Morton aus Petroleum isolirte Kohlenwasserstoff »*Thalen*« [1]).

Durch Oxydation des *Diphenyltetroloxychinons*, $C^{16}H^9(OH)O^2$ [2]), mittelst $KMnO^4$ in stark verdünnter alkalischer Lösung erhalten A. Breuer und Th. Zincke [3]) Benzoësäure und eine neue Säure $C^6H^6O^5$, welche wahrscheinlich eine *Ketonsäure*, $C^6H^4\begin{cases}CO\text{-}COOH\\COOH\end{cases}$ (?), ist. Die Verbindung ist eine dickölige Masse, welche allmählig krystallinisch erstarrt und beim Erhitzen glatt in *Phtalsäureanhydrid* übergeht. *Barium*salz: grosse, hexagonale, krystallwasserhaltige Tafeln. *Silber*salz: weisser, krystalliner Niederschlag. *Kalium*salz: feine Nadeln oder Blättchen. *Kupfer*salz: dicke, blaue Krystalle.

---

1) Moniteur scient. 1880, 85; vgl. Berl. Ber. **14**, 176.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1878, 401; 1880, 480.
3) Berl. Ber. **14**, 1896.

KOHLEHYDRATE.

Th. Thomsen [1]) gibt im Anschluss an frühere Mittheilungen über Multipla in dem molecularen Drehungsvermögen organischer Verbindungen eine tabellarische Uebersicht der *Kohlehydrate* und ihrer Derivate, nach der Grösse des molecularen Drehungsvermögens $\frac{(\alpha)_D \cdot m}{100}$ geordnet. — In einer zweiten Abhandlung [2]) bespricht Verf. an Hand der obigen Tabelle die Kohlehydrate, ihre Derivate und Beziehungen zu einander ausführlicher.

Die Blätter und Stengel der *Smilax glycyphylla* enthalten nach C. R. Alder Wright und E. H. Rennie [3]) einen süssschmeckenden krystallisirten Körper, welcher nach dem Trocknen bei 100° die Formel $C^{13}H^{14}O^6$ besitzt, während derselbe lufttrocken je nach Umständen noch 2 oder 3 Mol. Krystallwasser enthält. Durch Schmelzen mit Aetzkali bei 250°, Ansäuren der Schmelze und Ausschütteln mit Aether liefert der Körper eine Säure vom Schmp. 127°, welche entweder eine *Dimethyl-* oder eine *Aethyloxybenzoësäure* ist. Dieselbe Säure entsteht auch in kleiner Menge beim Erhitzen der Verbindung $C^{13}H^{14}O^6$ mit verdünnter Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren.

Nach H. Greenish's [4]) Untersuchungen enthält die Drogue Fucus amylaceus nicht weniger als 7 Kohlehydrate, nämlich: einen in H^2O löslichen Schleim, eine gallertbildende Substanz, Stärke, eine parabinartige Substanz, Metarabin, Holzgummi und Cellulose. Alle diese Substanzen gehen beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in Zucker über. Präformirter Mannit und Traubenzucker konnten nicht nachgewiesen werden.

J. Habermann und M. Hönig [5]) studirten die Einwirkung

1) Berl. Ber. **14**, 134.
2) Berl. Ber. **14**, 158.
3) Ch. Soc. J. 1881, 237.
4) Pharm. Z. Russl. **20**, 501.
5) Wien. Anz. 1881, 18.

von $Cu(OH)^2$ auf die wässrigen Lösungen einiger *Zucker*arten unter und ohne Zusatz von Aetzbaryt. *Lävulose*, *Dextrose*, *Invertzucker* und *Rohrzucker* reduciren reines $Cu(OH)^2$ zu Cu^2O. Bei den drei ersteren Zuckerarten beginnt die Reduction fast sofort nach Beginn des Siedens der Flüssigkeit und verläuft bei Lävulose und Invertzucker rasch, bei Dextrose dagegen langsam; bei Rohrzucker beginnt sie erst nach mehrstündigem Kochen, d. h. wahrscheinlich nachdem der Rohrzucker invertirt wurde. Als Oxydationsproducte konnten bei den genannten Zuckerarten nachgewiesen werden: CO^2, Ameisen- und Glycolsäure neben noch nicht näher untersuchten, Säuren enthaltenden, amorphen Producten. Bei gleichzeitiger Einwirkung von $Cu(OH)^2$ und $Ba(OH)^2$ bilden sich allem Anschein nach nur die obengenannten Säuren; auch verläuft der Process, namentlich bei Dextrose viel schneller als in rein wässrigen Lösungen. — Auch auf *Milchzucker* wirkt $Cu(OH)^2$ ein. Nähere Mittheilungen sollen noch folgen.

S. Przybytek [1]) erhielt durch Oxydation von *Erythrit* (Erwärmen von 1 Th. Erythrit, in $2^1/_2$ Th. H^2O gelöst, mit $2^1/_2$ Th. HNO^3 von 1,37 spez. Gew. auf 25—30° eine Woche hindurch) eine *Weinsäure*, deren saures K- und NH^4-salz leicht löslich sind und deren Ag-salz einen weissen, beim Kochen metallisches Ag abscheidenden Niederschlag bildet. Oefteres Erhitzen mit H^2O auf 170—175° führt diese Säure in gewöhnliche *Traubensäure* über. Andere Reagentien ($KMnO^4$, $K^2Cr^2O^7 + H^2SO^4$, CrO^3) oxydiren den Erythrit zu Oxalsäure, CO^2 und Ameisensäure.

Das *Dichlorhydrin* des *Erythrits* erhielt S. Przybytek [2]) durch Einleiten von trocknem HCl in geschmolzenen Erythrit als weisse, federförmige in Aether lösliche Krystalle (Schmp. 124—125°). Besser wird die Verbindung durch Erwärmen von Erythrit mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 120—130° dargestellt. Dieses Dichlorhydrin ist mit dem von de Luynes [3]) beschriebenen identisch.

L. Valente [4]) macht einige Bemerkungen über die Angaben Zinno's bezüglich der Synthese der *Glycose*.

F. Salomon [5]) hat eine Tabelle zur Ermittlung des Gehaltes wässriger Lösungen an wasserfreiem *Traubenzucker* aus dem spez. Gewicht bei 17,5° C. (H^2O von 17,5° C = 1) berechnet. — Von

1) Berl. Ber. **14**, 1202 nach Academ. Petersburg **27**, 145; Mel. ph. ch. **11**, 279.
2) Berl. Ber. **14**, 2072.
3) Ann. chim. phys. (4) **2**, 385.
4) Gazz. Ch. it. **11**, 52; vergl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1880, 485.
5) Berl. Ber. **14**, 2710.

Methoden der Zuckerbestimmung hält Verf. das von Allihn[1]) modificirte Fehling'sche Verfahren für am meisten empfehlenswerth. — Das spez. Rotationsvermögen des Traubenzuckers wurde bei 17,5° in ca 10-procentiger Lösung zu $[\alpha]_J = 58{,}68^\circ$, $[\alpha]_D = 52{,}7^\circ$ gefunden.

Die Umwandlung von Holzmasse in *Glycose* und Alkohol (HCl-Verfahren) ist E. St. Dauzivillé[2]) patentirt worden.

Durch Einwirkung von KOH auf geschmolzenen, trockenen *Traubenzucker* erhielten A. Emerling und G. Loges[3]) eine bei etwa 90° siedende, brennbare Flüssigkeit und eine Fehling'sche Lösung schon in der Kälte reducirende Substanz, welche noch nicht H^2O-frei erhalten werden konnte. Mit dem Acetol ist der letztere Körper indessen nicht identisch.

Nach den Untersuchungen von M. Nencki und N. Sieber[4]) entsteht bei der Digestion von *Dextrose* (20 gr) mit H^2O (200 gr) und Kalihydrat (40 gr) auf dem Wasserbade (35—40° warm) hauptsächlich *Gährungsmilchsäure* [Zn-salz: $(C^3H^5O^3)^2Zn + 3H^2O$] und eine zweite in Aether unlösliche, in Alkohol lösliche, syrupöse, mit H^2O-dämpfen nicht flüchtige Säure von nicht bekannter Zusammensezung. Die Ausbeute an Milchsäure beträgt 41 % vom Gewichte des Zuckers. Aetznatron wirkt auf Traubenzucker in derselben Weise ein wie Kali; durch Ammoniak und Alkalicarbonate dagegen wird aus Traubenzucker keine Milchsäure gebildet. Neurin und Tetramethylammoniumoxydhydrat bewirken ebenfalls Bildung von Milchsäure, Kreatinin und Guanidin dagegen nicht. Die Zuckerarten der Formel $C^{12}H^{22}O^{11}$ sind unter den angegebenen Bedingungen im allgemeinen widerstandsfähiger. Rohrzucker z. B. war nach dreiwöchentlicher Digestion mit 4-procentiger Natronlauge noch unverändert. — *Proteïn*substanzen erleiden durch verdünnte Alkalien (0,5- bis 1-proc. Lösungen) keine weitgehende Zersetzung. — *Harnsäure* wird durch verdünnte Alkalien bei Bruttemperatur rasch zersezt. Es entsteht zunächst *Uroxansäure* und bei längerer Digestion die Spaltungsproducte der letzteren: CO^2, Harnstoff und Glyoxalharnstoff; schliesslich wird nur kohlensaures und oxalsaures Ammon erhalten. Die Uroxansäure lässt sich auf diese Weise leicht in grösseren Quantitäten darstellen.

Nach P. Casamajor[5]) lässt sich *Traubenzucker* neben *Rohr-*

1) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 494.
2) Berl. Ber. **14**, 385; D. R.P. 11836 vom 23. März 1880.
3) Berl. Ber. **14**, 1006 nach Pflüger's Archiv. **24**, 184.
4) J. pr. Ch. [2] **24**, 496.
5) Arch. Pharm. [3] **19**, 393 nach Journ. amer. chem Soc. **2**, 429.

zucker dadurch nachweisen, dass man das trockene Gemenge beider Zuckerarten wiederholt mit einer gesättigten Lösung von Traubenzucker in Methylalkohol (57 gr trockner Traubenzucker und 100 gr Methylalkol von 50° Gay-Lussac) schüttelt. Der Rohrzucker wird aufgelöst, während der Traubenzucker zurückbleibt und durch Auswaschen mit absolutem CH^3OH gereinigt werden kann.

Wilsy [1]) hat gefunden, dass eine *Glycose* fast 10 % ihrer Rotationskraft verliert, wenn sie mit Thierkohle geschüttelt wird. Da die gewöhnlich stark gefärbten Syrupe zur Entfärbung grosse Mengen Thierkohle erfordern, so ist dieses Resultat der Untersuchungen Verf.'s von grosser Wichtigkeit. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren tritt ebenfalls eine Verminderung der Rotationskraft, gleichzeitig aber auch eine Vermehrung des Reductionsvermögens ein.

Durch Einwirkung von conc. H^2SO^4 auf geschmolzene und wieder erkaltete, vollkommen reine Glycose und Behandlung des Reactionsproductes mit absolutem Alkohol erhielten F. Musculus und A. Meyer [2]) amorphes, rein weisses, hygroskopisches, aber nicht zerfliessliches Pulver von der Zusammensetzung $C^{18}H^{28}O^{14} \cdot C^2H^6O$. Der Alkohol entweicht erst bei 110°, und es hinterbleibt eine sehr zerfliessliche Substanz. Auch beim Kochen mit H^2O verliert die Verbindung $C^{18}H^{28}O^{14} \cdot C^2H^6O$ ihren Alkohol und geht in eine amorphe, gelbliche Masse, $C^{18}H^{28}O^{14} \cdot H^2O = 3(C^6H^{10}O^5)$, über, welche alle Eigenschaften eines *Dextrins* besitzt. Der Körper ist sehr löslich in H^2O, besitzt einen fad-süsslichen Geschmack, wird durch Jod nicht gefärbt und reducirt Fehling'sche Lösung nur sehr schwach. Die wässrige Lösung dieser Verbindung wird durch Alkohol gefällt, sie ist rechtsdrehend: $[\alpha] = + 131—134°$, wird durch Bierhefe nicht in Gährung versetzt und nicht durch Diastas, wohl aber durch H^2SO^4, in Zucker umgewandelt. Der Körper besitzt demnach alle Eigenschaften des γ-*Dextrins* von Musculus.

Der Zucker der Eichenrindegerbsäure [3]) soll nach C. Böttinger [4]) identisch mit *Traubenzucker* sein, da derselbe in reinem Zustande alle Reactionen dieser Zuckerart zeige. — Hierzu bemerkt C. Etti [5]), dass C. B. offenbar keine reine Eichenrindegerbsäure zur Untersuchung in Händen hatte. C. E. konnte aus Gerbsäure, welche Er mit Hilfe von Essigäther aus einem weingeistigen Aus-

---

1) Arch. Pharm. [3] **19**, 391 nach Journ. amer. chem. Soc. **2**, 397.
2) Compt. rend. **92**, 528; Bull. soc. chim. **35**, 368; Z. phys. Ch. **5**, 122.
3) Berl. Ber. **14**, 1598.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 533.
5) Berl. Ber. **14**, 1826.

zuge der Eichenrinde isolirt hatte, weder durch Kochen mit verdünnter H^2SO^4 noch durch Einwirkung von erprobtem Emulsin einen zuckerartigen Körper abscheiden. Entfernt man aus einem weingeistigen Auszuge der Eichenrinde 1) durch Ausziehen mit Aether Gallussäure, ein amorphes Terpenharz, einen amorphen Bitterstoff und einen Theil der Ellagsäure, 2) durch Ausschütteln mit Essigäther die Gerbsäure und 3) nach dem Abdampfen durch Abfiltriren den grössten Theil des in H^2O wenig löslichen Phlobaphens, so erhält man ein Filtrat, welches ausser dem Reste der Gerbsäure noch *Quercit*, *Lävulin*, einen syrupösen *reducirenden Zucker* und einen rothen amorphen *Farbstoff* enthält. Scheidet man die Gerbsäure durch Bleiacetat ab, so hält der voluminöse Bleiniederschlag hartnäckig Lävulin zurück, welches sich dann natürlich nach dem Entbleien bei der Gerbsäure finden muss. Um entscheiden zu können, ob die Eichenrindegerbsäure zu den Glycosiden zu rechnen sei oder nicht, ist zuerst die unumgängliche Bedingung zu erfüllen, eine Lävulin- und quercitfreie Gerbsäure aus der Eichenrinde darzustellen. — Quercit und Lävulin lassen sich durch Behandlung mit Alkohol allein nicht trennen, da bei Gegenwart von Lävulin der Quercit in diesem Solvens schon in der Kälte löslich ist. Aus einer lävulin- und lävulosehaltigen Lösung krystallisirt der sonst ziemlich schwer lösliche Quercit nur allmählich und nach längerer Zeit aus. — C. Böttinger [1]) fühlt sich durch C. E.'s Abhandlung zu einigen Erwiederungen veranlasst und gibt die Gründe an, welche in veranlassten, Zucker als wesentlichen Bestandtheil der Eichenrindegerbsäure anzusehen.

Wird eine Invertzuckerlösung mit Blausäure einige Stunden lang auf 100° erhitzt, so resultirt eine durch Filtration über Thierkohle zu entfärbende Flüssigkeit, welche das Ammonsalz einer *Glycosecarbonsäure*, $C^7H^{13}O^8 \cdot NH^4$, enthält. Die freie Säure bildet eine farblose, amorphe, in H^2O leicht lösliche Masse von stark saurem Geschmack; die Lösung ihres Ammonsalzes gibt mit Bleiacetat einen weissen Niederschlag. P. Schützenberger [2]).

Entgegen den Angaben Kiliani's [3]), nach welchen *Lactose* und Scheibler's *Arabinose* identisch sein sollen, fand Peter Claësson [4]), dass Arabinose sowohl im Verhalten gegen polarisirtes Licht als auch in ihrem ganzen chemischen Verhalten von Lactose weit verschieden ist. So ist z. B. Arabinose sehr empfind-

1) Berl. Ber. 14, 2390.
2) Bull. soc. chim. 36, 144.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 491.
4) Berl. Ber. 14, 1270.

lich gegen Chlorsulfonsäure, Lactose dagegen wird kaum angegriffen. Arabinose gibt ferner bei der Oxydation mit HNO^3 *keine* Schleimsäure. Zu bemerken ist noch, dass nicht alle Gummisorten Arabinose liefern; nur diejenigen Sorten, welche bei der Oxydation mit HNO^3 Schleimsäure geben, enthalten Arabinose.

Jungfleisch und Lefranc [1]) beschreiben die Darstellung von *krystallisirter Lävulose* aus Inulin und Invertzucker. Die aus beiden Körpern erhaltenen Producte sind *identisch.* Die aus Alkohol krystallisirte Verbindung bildet feine, bis 1 cm lange, radialgruppirte, weisse Nadeln, welche über H^2SO^4 getrocknet die Zusammensetzung $C^6H^{12}O^6$ besitzen. Schmp. gegen 95°. Bei 100° entweicht H^2O, es entstehen ätherartige Derivate. Mit Alkohol befeuchtet zerfliesst die Lävulose an der Luft; trocken und rein ist sie dagegen nur wenig hygroskopisch. Ihr Drehungsvermögen ändert sich sehr schnell mit der Temperatur und der Concentration der Lösungen.

Ueber Darstellung und Eigenschaften des *Inosits (Nucits)* [2]) berichten Tanret und Villiers [3]). Dem früheren Referate ist nur hinzufügen, dass die Ausbeute etwa 3 gr pro Kilo trockene Nussbaumblätter (im August gepflückt) beträgt, ferner dass der Zucker sowohl hinsichtlich seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften als auch hinsichtlich seiner Krystallform mit dem Inosit aus andern Quellen vollkommen *identisch* ist, sowie endlich, dass bei der Oxydation des Inosits durch HNO^3 weder Schleimsäure noch Oxalsäure entstehen. Das Oxydationsproduct ist vielmehr eine weisse, hygroskopische Masse, welche sich, sowohl in ursprünglichem Zustande als auch nach dem Waschen mit Alkohol, in H^2O unter CO^2-, NO^2- und N-Entwicklung löst; es ist eine starke Säure, deren Salze gefärbt sind. Besonders characteristisch ist das rosarothgefärbte Kalksalz. (Scherer's Reaction auf Inosit beruht nur auf der Bildung dieses Kalksalzes: Abdampfen mit HNO^3, Befeuchten des Rückstandes mit NH^3 und $CaCl^2$, nach abermaligem Abdampfen bleibt ein schön rosarother Rückstand.) Die Dichte des wasserhaltigen Inosits beträgt 1,524 bei 15° C., diejenige des wasserfreien 1,752.

Auf zwei Abhandlungen von Th. Thomsen [4]) über »das optische Drehungsvermögen des *Rohrzuckers* in alkalischen Lösungen« und über »die Rotationsconstanten des *Rohrzuckers*« sei verwiesen. [Spez. Drehungsvermögen bei unendlicher Verdünnung: $(\alpha)_D = 66{,}66°$.

1) Compt. rend. **98**, 547.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 172.
3) Ann. chim. phys. [5] **23**, 389.
4) Berl. Ber. **14**, 1647; 1651.

Wahres spez. Drehungsvermögen: $(\alpha)_D = 64{,}06^0$. Spez. Drehungsverm. des Rohrzuckers in der Natriumverbindung $C^{12}H^{21}NaO^{11}$: $(\alpha)_D = 56{,}80^0$.]

Bemerkungen über die *Saccharosen*, von Berthelot [1]). Bereits berichtet [2]).

J. H. Tucker [3]) hält es für unnöthig in den meisten Fällen, bei Untersuchung von *Rohr-* und *Rübenzucker* der Anwendung der Fehling'schen Lösung eine Ausfällung des Nichtzuckers durch Bleiessig vorausgehen zu lassen, da die den Nichtzucker bildenden Substanzen auf 0,1 gr ihres Trockengehaltes nur 0,017—0,03 CuO reduciren.

Zur Darstellung von *Eisensaccharat* gibt J. Förster [4]) genaue Vorschriften an.

Wie M. Schmoeger [5]) angibt, soll der *Milchzucker* beim Eindampfen der Milch mit einem wasseraufsaugenden Mittel (Sand etc.), so dass also der Zucker nur in sehr dünner Schichte eintrocknen kann, in einer bisher noch nicht bekannt gewesenen wasserfreien (glasartigen?) Modification zurückbleiben. Die kalt bereitete Lösung derselben zeigt nur *sehr schwache* Birotation. Vermuthlich wird diese geringe Birotation nur durch einen kleinen Gehalt an wasserhaltigem Milchzucker bedingt. Dampft man dagegen die Milchzuckerlösung *ohne* Zusatz von Sand, Kalk und dergl. auf lebhaft siedendem Wasserbade ein, so zeigt der hinterbleibende wasserfreie Zucker, wie bereits mitgetheilt, stets Halbrotation. Auf die Details der ausführlichen Abhandlung sei verwiesen.

Nach Ernst Edw. Sundwick's [6]) Versuchen beträgt die spez. Drehung der *Maltose* $(\alpha)_D = 150{,}04^0$ in Uebereinstimmung mit dem von Sullivan angegebenen Werth. Temperatur und Concentration der Lösung scheinen die spez. Drehung nicht zu beeinflussen.

H. Yoshida [7]) fand das spez. Drehungsvermögen der aus Amé, einem japanischen Reismalzextract, dargestellten *Maltose* zu $[\alpha]_J = 150{,}25$. 1 Mol. Maltose reducirt 5,81 Mol. CuO. Verf. macht durauf aufmerksam, dass die Methode von Pavy von einander sehr abweichende Resultate, auch für Traubenzucker, gibt, wenn nicht stets gleiche Mengen von NH^3 zugegangen sind. —

1) Ann. chim. phys. [5] **22**, 287.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 488.
3) Berl. Ber. **14**, 2312 nach Chem. News **44**, 99.
4) Arch. Pharm. [3] **18**, 348.
5) Berl. Ber. **14**, 2121; vergl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1880, 489; 490.
6) Z. phys. Ch. **5**, 427.
7) Berl. Ber. **14**, 365; nach Chem. News **43**, 29.

HNO^3 oxydirt Maltose zu *Zuckersäure*, Chlor in wässriger Lösung zu Gluconsäure.

Maltose aus Glycogen besitzt nach E. Külz [1]) die Zusammensetzung $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$ und das spez. Drehungsvermögen = + 148,4°. — Bei der Digestion grösserer Mengen Stärke oder Glycogen mit gemischtem Speichel entsteht neben Achroodextrin und Maltose etwas *Traubenzucker*.

Beiträge zur Kenntniss des *Lävulins, Triticins* und *Sinistrins*, von Adolf Weyher von Reidemeister [2]). Verf. beschreibt die Darstellung und Reinigung dieser Körper sehr ausführlich und prüfte ferner das Verhalten derselben im polarisirten Licht, bei der Inversion und bei der Gährung. Lävulin dreht das polarisirte Licht nicht; für Triticin wurde gefunden: $[\alpha]_D = -43,579°$, für Sinistrin: $[\alpha]_D = -32,456°$. Den beiden letzteren Kohlehydraten ist die Linksdrehung eigenthümlich und nicht etwa durch beigemengten Fruchtzucker bedingt; denn selbst durch sorgfältigste Reinigung gelingt es nicht dieselben optisch inactiv zu erhalten. Beim Invertiren liefern alle drei Körper Lävulose (Triticin schon beim Kochen mit H^2O), trotzdem vergähren sie mit Hefe nicht gleich schnell. Verf. bestätigt ferner die früher aufgestellte Behauptung, dass das Triticin isomer mit der Saccharose sei, während Lävulin und Sinistrin zur Dextringruppe gehören. Ebenso ergibt sich weiter aus seinen Untersuchungen, dass der Lävulinzucker und der Sinistrinzucker keine Gemenge sind aus Dextrose und Lävulose oder Lävulose und einer reducirenden, optisch inactiven Substanz, sondern einheitliche Körper (reine Lävulose?). — Die Verbindungen der drei Kohlehydrate mit K und Ba sind sehr leicht zersetzlich; Formeln für dieselben konnten daher nicht aufgestellt werden.

Th. Pfeiffer und B. Tollens [3]) suchten die *Moleculargrösse* der Körper der *Stärkegruppe* festzustellen und begannen zu diesem Zwecke eine Untersuchung der Alkaliverbindungen dieser Kohlehydrate. Stärke lieferte durch Auflösen in Natronlauge und Behandeln mit absolutem Alkohol die Verbindung $C^{24}H^{39}O^{20}Na$ oder $C^{24}H^{41}O^{22}Na$ als ein amorphes Pulver von stark alkalischer Reaction, welches durch wiederholtes Auflösen in H^2O und Fällen mit Alkohol fast seinen ganzen Na-Gehalt verliert. Die Kaliumverbindung wird auf ganz ähnliche Weise erhalten; die Analyse derselben gab indessen kein ganz sicheres Resultat — Rohrzucker

---

1) Berl. Ber. **14**, 365.
2) Inaug.Dissertation Dorpat 1880.
3) Ann. Ch. **210**, 285.

lieferte die Verbindung $C^{12}H^{21}O^{11}Na$. Für die *Stärke* ist also die Formel $C^{24}H^{40}O^{20}$ oder $C^{24}H^{42}O^{21}$ anzunehmen, die Formel des Rohrzuckers, $C^{12}H^{22}O^{11}$, dagegen wird durch die Zusammensetzung seiner Na-Verbindung bestätigt. Dem Inulin, welches die Na-Verbindung $C^{12}H^{19-21}O^{10-11}Na$ lieferte, schreiben Verf. daher die Formel $C^{12}H^{20-22}O^{10-11}$ zu und halten eine Parallelstellung desselben mit der Stärke für unhaltbar. Die Untersuchungen über Dextrin und Amylodextrin ergaben keine bestimmten Resultate.

Ueber den Einfluss diastatischer Fermente auf *Stärke, Dextrin* und *Maltose* hat von Mering [1]) Untersuchungen angestellt. Die Resultate derselben lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen: aus Stärke bildet sich unter dem Einfluss von Speichel oder Diastas anfangs ausser Dextrin nur Maltose. Bei längerer Einwirkung dieser Fermente auf Stärke tritt als secundäres Product (durch Spaltung von Maltose) Traubenzucker auf. Maltose wird durch kurze Zeit dauernde Einwirkung von Diastas oder Speichel nicht nachweisbar verändert, bei lang andauernder Einwirkung dagegen wird dieselbe in Traubenzucker umgewandelt. Weder bei der Fäulniss noch bei der Gährung von Maltose lässt sich Glycose nachweisen. Diastas oder Speichel wirken auf Stärke unter Bildung von zwei Dextrinen ein, von denen das eine durch die genannten Fermente angegriffen wird, das andere dagegen nicht; ersteres Dextrin liefert dann weiter Maltose resp. Traubenzucker.

G. Bizio [2]) hat gefunden, dass das *Glycogen* bei den Mollusken und Crustaceen in der Leber in grösserer Menge sich vorfindet, als in den Muskeln, dass aber bei den Crustaceen die Ovarien die glycogenreichsten Organe sind.

Wird *Glycogen* mit HNO^3 und H^2SO^4 in der Kälte behandelt, so resultirt nach S. Lustgarten [3]) eine Verbindung $C^6H^8(NO^2)^2O^5$, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur durch $(NH^4)^2S$ zersetzt wird und dabei ein *Dextrin* liefert. Dieses Dextrin wird durch Einwirkung von verdünnter H^2SO^4 oder Mundspeichel leicht in Zucker umgewandelt. Das spez. Drehungsvermögen des Dextrins ist $[\alpha]_D = + 194^\circ$. Verf. beobachtet weiter, dass salzfreie Lösungen des Dextrins aus Glycogen sowie desjenigen aus Stärke durch Alkohol nur getrübt werden, und dass eine flockige Fällung erst auf Zusatz von Aetzkali oder Salzlösungen erfolge. — Der Umstand, dass bei der Behandlung des Dinitroproductes mit $(NH^4)^2S$ nicht

1) Z. phys. Ch. **5**, 185.
2) Gazz. ch. it. **11**, 232.
3) Wien. Anz. **1881**, 192.

wieder Glycogen, sondern Dextrin entsteht, spricht für die Ansicht, dass jenes Product als *Dinitrodextrin* aufzufassen sei.

Beiträge zur quantitativen Bestimmung des *Glycogens, Dextrins* und *Amylums*, von F. Kratschmer [1]). — Das lufttrockne, mit starkem Alkohol gewaschene Glycogen bildet ein weisses Pulver, $C^{18}H^{30}O^{15} + 4H^2O$, welches erst durch Trocknen bei 115° unter partieller Umwandlung in Dextrin das Wasser vollständig verliert. Aehnlich verhält sich lufttrocknes Amylum, $C^{12}H^{20}O^{10} + 3H^2O$.

Auf Grund einer grossen Anzahl von Elementaranalysen (nach Brücke's Methode ausgeführt) geben E. Külz und A. Bornträger [2]) dem *Glycogen* die Formel $6(C^6H^{10}O^5) + H^2O$. Ferner bestätigen Verff. die Angabe, dass Glycogen beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in Traubenzucker übergehe, halten es aber nicht für räthlich, dieses Verhalten zur quantitativen Bestimmung des Glycogens zu benutzen, da die auf diese Weise gefundenen Werthe zwar angenähert richtig sind, unter sich aber um 20 % und mehr von einander abweichen. — Hierzu macht M. Abeles [3]) einige Bemerkungen und vertheidigt Seine Formel des *Glycogenbaryts*, $C^{18}H^{30}O^{16}Ba$, gegenüber den Angriffen von E. K. und A. B. Zur *Darstellung von Glycogen* wird das kochende Colat der Leber durch Versetzen mit $ZnCl^2$-Lösung von Eiweiss befreit, die Lösung filtrirt, mit salzsäurehaltigem 60-procentigem Weingeist gefällt und der Niederschlag von Glycogen erst mit HCl-haltigem, dann mit reinem, immer stärkerem und zuletzt mit absolutem Alkohol gewaschen.

Eine neue Methode der quantitativen Bestimmung des Glycogens gründete E. Külz [4]) auf den bedeutenden Unterschied des spez. Drehungsvermögens des Glycogens (+ 211°) und des Traubenzuckers (+ 56,4°). Die abgelesenen Procente, auf Traubenzucker bezogen, werden durch 3,74 dividirt und so der Gehalt an Glycogen annähernd richtig gefunden. Die auf diese Weise ermittelten Werthe sind stets etwas kleiner als die durch directe Bestimmung erhaltenen.

Untersuchungen über die *Kohlehydrate* (Acetylirung der *Cellulose*). Franchimont [5]). Bereits berichtet [6]).

---

1) Berl. Ber. 14, 2312 nach Pflüger's Archiv. 24, 134.
2) Berl. Ber. 14, 274 nach Pflüger's Archiv. 24, 19; 28.
3) Berl. Ber. 14, 1215 nach Pflüger's Archiv. 24, 485.
4) Berl. Ber. 14, 374; nach Pflüger's Archiv. 24, 90.
5) Sep.-Abdruck aus den Berichten der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam (Sitzung vom 27. Sept. 1879.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 503.

Durch Einwirkung von Acetanhydrid unter Zusatz von etwas conc. H^2SO^4 erhielt Franchimont [1]) ausser dem bereits früher beschriebenen, krystallisirten Körper zwei neue Producte. Die eine Verbindung ist ein weisses Pulver, löslich in siedendem Amylalkohol und sehr leicht löslich in Nitrobenzol; sie schmilzt bei 232° unter Zersetzung und wird von ammoniakalischer Kupfersolution unverändert gelöst. Die zweite Substanz ist in Amylalkohol unlöslich und gibt mit siedender Essigsäure eine gelatinöse Flüssigkeit, welche den ursprünglichen Körper auf Zusatz von H^2O als anfangs durchsichtige, später weisse Gallerte fallen lässt. Siedendes Nitrobenzol löst die Verbindung ebenfalls; die Lösungen gelatiniren beim Erkalten. Dieselben Eigenschaften zeigt die vermittelst Acetanhydrid und $ZnCl^2$ oder nach Schützenberger's Methode dargestellte Acetylcellulose.

Ueber *Hydrocellulose* und Derivate derselben. Ausführliche Abhandlung von Aimé Girard [2]). Darstellung und Eigenschaften der betreffenden Verbindungen werden beschrieben. Zu bemerken ist, dass die Cellulose (Baumwolle) bei der Umwandlung in Hydrocellulose nicht an Gewicht zu- sondern etwa 10 % abnimmt. Der Verlust wird wohl auf die Bildung von Glycose zurückzuführen sein. Im Allgemeinen ist die Hydrocellulose auch in chemischer Hinsicht wenig von Cellulose verschieden; sie ist leichter oxydirbar und löst sich in siedendem Essigsäureanhydrid zu einem Syrup, während unter denselben Umständen Cellulose nicht angegriffen wird. Der Abhandlung ist eine Tafel mit mikroskopischen Photographien der Cellulose und der Hydrocellulose beigefügt.

Fr. Böckmann [3]) untersuchte das sog. *Celluloïd.* Diese Masse enthält ausser Campher nur Collodiumpyroxyline, aber keine Schiessbaumwolle (Cellulosehexanitrat); das Product ist überhaupt keine chemische Verbindung im engeren Sinne des Wortes.

Lävulan nennt E. O. v. Lippmann [4]) eine neue Gummiart, welche sich in einem mit Abfalllauge vom Steffen'schen Verfahren der Melasseentzuckerung gefüllten Reservoir nach längerem Stehen bei heftiger Kälte als gelatinöse Masse abgesetzt hatte. In seinem Verhalten ist der Körper dem Scheibler'schen Dextran sehr ähnlich; er stellt ein schneeweisses, amorphes Pulver von der Zusammensetzung $C^6H^{10}O^5$ dar. In rohem Zustande ist das Gummi

1) Compt. rend. **92,** 1053.

2) Ann. chim. phys. [5] **24,** 337; vgl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1875, 142; 1876, 156; 1879, 503.

3) Dingl. pol. J. **239,** 62.

4) Berl. Ber. **14,** 1509.

in kaltem H^2O unlöslich; die reine, wasserhaltige Verbindung aber löst sich sowohl in kaltem, wie auch in heissem H^2O zu einer klebrigen Flüssigkeit, während das reine, wasserfreie Product sich nur in heissem H^2O löst, welche Lösung beim Erkalten zu einer consistenten Gallerte gesteht (noch bei 1 Th. Lävulan auf 200 Th. H^2O!). $[\alpha]_D = -221^\circ$. Verdünnte H^2SO^4 führt die Verbindung in Lävulose über, HNO^3 oxydirt zu Schleimsäure. Fehling'sche Lösung wird durch Lävulan nicht reducirt; es entsteht aber ein blauer, schleimiger Niederschlag. Lävulan schmilzt bei 250° unter Aufschäumen und Verbreitung von Karamelgeruch.

Die bei der schleimigen Gährung entstehende gummiartige Substanz »*Viscose*«, $C^6H^{10}O^5$, stellt nach A. Bechamp[1]) in reinstem Zustande eine weisse, leicht pulverisirbare Masse dar, welche sich in H^2O zu einer klebrigen Flüssigkeit löst. Die Verbindung reducirt Fehling'sche Lösung nicht und wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol als fadenziehende Masse gefällt. $[\alpha]_J = +223{,}7^\circ$ bei 21° C. bis 219,8° bei 38° C. Die Viscose gibt mit Jodlösung weder blaue noch violette Färbung; beim Kochen mit mässig conc. H^2SO^4 liefert sie mehrere Dextrine ($[\alpha]_J = 128{,}7^\circ$ bis $[\alpha]_J = 181{,}7^\circ$) und einen Zucker (Stärkezucker?). Durch Hefe wird die Viscose nicht in Gährung versetzt. — Im Widerspruche mit den Angaben Pasteur's fand Verf., dass bei der schleimigen Gährung des Candiszuckers neben Mannit, Viscose und CO^2 auch Alkohol, Essig- und Milchsäure entstehen. Invert-, Stärke- und linksdrehender Zucker können nicht in schleimige Gährung versetzt werden; sie liefern unter diesen Umständen zwar Mannit aber *keine* Viscose.

Die *Gallerte* der *Runkelrüben* bildet nach dem successiven Auswaschen mit H^2O und Alkohol fast weisse Körnchen, welche bei 120—140° getrocknet, die Zusammensetzung $C^6H^{10}O^5$ haben. Die Masse quillt in Wasser auf, ohne sich zu lösen, ist aber in Alkalien löslich und wird durch Säuren in weissen Flocken wieder gefällt. Beim Kochen mit Alkalien oder bei der Behandlung mit Mineralsäuren liefert der Körper *Dextran;* setzt man die Behandlung mit Mineralsäuren längere Zeit in der Wärme fort, so entsteht ein dextroseähnlicher Zucker. Die Gallerte bildet sich wahrscheinlich aus dem Rübenzucker. A. Bunge[2]).

Producte der *trocknen Destillation* des *Knochenleims.* H. Weidel und G. L. Ciamician[3]).

1) Compt. rend. **93**, 78.
2) Berl. Ber. **14**, 2074.
3) Gazz. ch. it. **11**, 28; vergl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1880, 413; 558.

Kaurigummi (Harz der Dammara Australis, Neuseeland) enthält ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, linksdrehendes *Terpen*, $C^{10}H^{16}$, welches bei 158° siedet. Das Terpen ist farblos, riecht ähnlich wie Terpentinöl und besitzt das spez. Gew. 0,863 bei 18°. Bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid, Rectification des nicht verharzten Antheils des Oeles über Na und Behandlung mit conc. H^2SO^4 resultirt eine bei 174—178° siedende Flüssigkeit, welche bei näherer Untersuchung als *Cymol* erkannt wurde. — Versuche, weitere Verbindung aus dem Rohöl des Kaurigummis zu isoliren, blieben erfolglos. Edward H. Rennie [1]).

Ueber *Tetronerythrin* im Thierreiche und über seine physiologische Rolle. C. de Merejkowski [2]). (Nicht zum Auszug geeignet. — Ref.)

Bergenit nennt E. Morelle [3]) ein Kohlehydrat von der Formel $(C^4H^6O^3)^n$, welches bereits Garreau aus Bergenia siberica isolirt, aber nicht näher untersucht hatte. Die Verbindung bildet kleine, farblose, orthorhombische Krystalle, von bitterem Geschmack. Löslich in H^2O und Alkohol. $[\alpha]_D = -51° 36'$. Spez. Gew. = 1,5445. Der Bergenit schmilzt bei 130°, wird bei höherer Temperatur wieder fest und zersetzt sich dann bei 230°. Mit Eisessig auf 100° erhitzt, liefert die Verbindung einen weissen, amorphen, in H^2O, Alkohol und Aether sehr löslichen, neutralen Körper, Monoacetylbergenit, $C^8H^9O^5(C^2H^3O)$. Beim Erhitzen mit Valeriansäure entsteht ein ähnliches Product; Acetylchlorid dagegen erzeugt Triacetylbergenit, $C^8H^7O^5(C^2H^3O)^3$, welche aus Alkohol in rhomboïdalen, perlmutterglänzenden Blättern krystallisirt. Aehnlich erhält man Tribenzoylbergenit. Erhitzt man das Triacetylderivat weiter mit Essigsäureanhydrid auf 280°, so entsteht Pentaacetylbergenit, $C^6H^5(C^2H^3O)^5$. Der Bergenit ist demnach ein 5-atomiger Alkohol und schliesst sich an Pinit und Quercit an.

Der von A. Levallois [4]) in den Samen der Soja hispida aufgefundene *Zucker*stoff wird, wie Verf. weiter mittheilt [5]) durch Hefe leicht in Gährung versetzt und liefert bei der Oxydation mit HNO^3 Schleimsäure und Oxalsäure. Der Körper besitzt demnach viele Aehnlichkeiten einerseits mit Rohrzucker, andererseits mit Melitose.

---

1) Ch. Soc. J. 1881, 240.
2) Compt. rend. **93**, 1029.
3) Compt. rend. **93**, 646.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 495.
5) Compt. rend. **93**, 281.

GLYCOSIDE.

In den Blättern des gemeinen Epheu's findet sich nach L. Vernet [1]) ein *Glycosid* von der Formel $C^{32}H^{54}O^{11}$. Man erhält dasselbe wenn man den alkoholischen Auszug der mit H^2O erschöpften Blätter mit Benzol behandelt und das in Benzol fast unlösliche Glycosid aus Aceton umkrystallisirt. Der Körper bildet farblose, seideglänzende, schwach süss schmeckende Nadeln (Schmp. 233°), welche in H^2O, $CHCl^3$ und Ligroïn nicht, in Aceton, Benzol und Aether in der Kälte wenig, in der Hitze ziemlich und in siedendem, 90-grädigem Alkohol leicht löslich sind. Die alkoholische Lösung ist linksdrehend, $[\alpha]_D = -47{,}5^0$ bei 22°. Alkalien lösen das Glycosid leicht auf; Fehling'sche Lösung wird durch dasselbe nicht reducirt. Verdünnte (4-procentige) H^2SO^4 spaltet es in einen Zucker und einen neutralen Körper. Der *Zucker* krystallisirt aus Weingeist in durchsichtigen, ziemlich voluminösen Krystallen; er reducirt Fehling'sche Lösung, vergährt aber mit Bierhefe nicht. In frisch bereiteter, wässriger Lösung besitzt derselbe ein spez. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +98{,}58^0$, nach 24 Stunden ist $[\alpha]_D$ auf $+76{,}2^0$ gesunken. Der *neutrale Körper* bildet feine, geruch- und geschmacklose Nadeln (Schmp. 278—280°). Lösungsmitteln gegenüber verhält sich der Körper wie das Glycosid, jedoch ist er in Alkohol weniger leicht und in Alkalien nicht löslich. Sein Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = +42{,}6^0$. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $C^{26}H^{44}O^6$.

Ueber einige Spectralreactionen der *Alkaloïde* und *Glycoside*, von C. Hock [2]). Die Abhandlung ist nicht zum Auszuge für diesen Bericht geeignet.

Zu den Ausführungen A. Michaël's bemerkt Hugo Schiff [3]), dass es Ihm bei der Untersuchung von Glycosiden überhaupt nicht um Ergründung der Constitution der Glycose zu thun gewesen sei und dass Er Sich dabei einfach der wohl auch heute noch von meisten Chemikern angenommenen Formel bedient habe. Weiter führt Verf. eine Menge Thatsachen zur Begründung Seiner *Helicinformel*, welche A. M. in einigen Punkten bezweifeln zu müssen glaubte, an. Es würde zu weit führen diese Thatsachen im Ein-

---

1) Compt. rend. **92**, 360; Bull. soc. chim. **35**, 231.

2) Compt. rend. **93**, 849; Arch. Pharm. [3] **19**, 358.

3) Berl. Ber. **14**, 2559.

zelnen anzuführen, erwähnt sei nur, dass Verf. bei dieser Gelegenheit einige neue Verbindungen dargestellt hat, von welchen Er das *Helicinamidobenzamid*, $C^6H^4\langle{}^{N=CH_C^6H^4_O_C^6H^{11}O^5}_{CONH^2}$, ein *Harnstoffglycosid* des Helicins, $(NH^2_CO_NH)^2CH_C^6H^4_O_C^6H^{11}O^5$, und ein analog zusammengesetztes *Ureïd* [1]) namentlich anführt. — Was den von A. M. angegebenen Schmp. des *Methylarbutins* betrifft, so hält H. S. denselben für viel zu hoch und findet die Thatsache, dass darnach Arbutin und Methylarbutin *denselben* Schmp. besässen, um so auffallender, als doch bekanntlich Methylhydrochinon bei 53° und Hydrochinon bei 170° schmelzen. Verf. wird die Sache näher untersuchen. — Hieran schliessen sich einige theoretische und geschichtliche, die Darstellung und Constitution des *Paraconins* betreffende Notizen.

Methylarbutin erhielt Arthur Michaël [2]) synthetisch durch Einwirkung von Acetochlorhydrose auf Methylhydrochinonkalium in alkoholischer Lösung. Das Methylhydrochinon hatte Verf. aus Arbutin (Schmp. 168—169°) nach dem Verfahren von Hlasiwetz und Habermann dargestellt. — Methylarbutin besitzt lufttrocken die Zusammensetzung $2(C^{13}H^{18}O^7)+H^2O$ und krystallisirt in farblosen, seideglänzenden, bitterschmeckenden Nadeln vom Schmp. 168—169° und Erstarrungsp. 137—135°. Der Körper ist in H^2O und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich, gibt mit $FeCl^3$ keine blaue Färbung, wird beim Kochen mit verdünnten Säuren in Traubenzucker und Methylhydrochinon gespalten und liefert bei der Oxydation mit $MnO^2 + H^2SO^4$ Benzochinon. Verf. schliesst mit einigen Bemerkungen über die Angaben von H. Schiff (s. oben), sowie über die *Constitution des Helicins* und *des Traubenzuckers.*

Zur *Constitution des Arbutins.* Hugo Schiff [3]). Dem Verf. ist es gelungen das gewöhnliche Arbutin durch fractionirte Krystallisation in 2 verschiedene Bestandtheile zu trennen. Das eine Product bildet in reinem Zustande lange seideglänzende Nadeln, welche wasserfrei abwechselnd bei 165—166° und 186—187° schmelzen; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{12}H^{16}O^7 + {}^1/_2H^2O$, also derjenigen des normalen *Arbutins* (Glycosid des Hydrochinons). Das andere Product war offenbar noch nicht ganz rein; es schmolz bei etwa 142° und bestand wohl aus *Methylarbutin*

1) Diese Verbindungen sind sämmtlich nicht näher beschrieben.

2) Berl. Ber. **14**, 2097.

3) Ann. Ch. **206**, 159; Gazz. ch. it. **11**, 99—106.

(54,08 % C. gef. 54,54 % C. ber.) durch diese Untersuchung wird die Wahrscheinlichkeit der Ansicht Fittig's dass das gewöhnliche Arbutin eine Gemenge von Hydrochinon- und Methylhydrochinonglycosid sei, im wesentlichen bestärkt. — Geschichtliche und theoretische Bemerkungen sind in dem Originale nachzulesen.

Ueber einige Acetylderivate des *Aesculins* und *Aesculetins.* Hugo Schiff [1]). Schon besprochen [2]).

Hugo Schiff [3]) fand, dass *Aesculin* (Schmp. 204,5 und 205° [4])) beim Erhitzen auf ca 230° glatt in *Glycosan* und *Aeskuletin* gespalten wird. *Phloridzin*, welches bei 110° schmilzt, bei weiterem Erhitzen wieder erstarrt und dann bei 170—171° zum zweiten Male schmilzt, zerfällt beim Erhitzen bis zum Beginn des zweiten Schmelzens in Glycosan und *Phloretin* (Schmp. 253° und 255°; nach Stas 180°). *Arbutin* erleidet keine Spaltung beim Ueberhitzen; dagegen liefert *Salicin* (Schmp. 201°) bei längerem Erhitzen auf 230—240° unter Verlust von H^2O Glycosan und *Saliretin.* Saligenin tritt nicht auf. *Helicin* (Schmp. 174°) gibt bei 185—190° nur wenig Salicylaldehyd ab. Der grösste Theil verwandelt sich in eine gelbe gummiähnliche Masse, welche sich oberhalb 240° ohne zu schmelzen schwärzt. Die auf 200° erhitzte Masse gibt beim Kochen mit verdünnter H^2SO^4 noch Salicylaldehyd und Glycose. — Die Temperaturangaben beziehen sich auf ein abgekürztes Geissler'sches Thermometer (Sdp. des H^2O unter 760 mm Druck bei 99,9°; Schmp. des reinsten Anthracens bei 212°, Hg ganz in dem erhitzten Bade. Wird *Helicin* nach Piria's Methode aus Salicin mittelst HNO^3 von 20° B. dargestellt und die Krystalle nach dem Trocknen an der Luft oder bei 105—110° umkrystallisirt, so bleibt fast stets eine kleine oder grössere Menge einer kleisterähnlichen, amorphen, in H^2O unlöslichen Masse zurück. Reinstes krystallisirtes Helicin kann aber bei 110—115° getrocknet werden, ohne jenen Körper zu liefern; erst nach dem Befeuchten mit verdünnter HNO^3 und Trocknen bei 110—115° geht ein Theil des Helicins in das amorphe Product über, welches als *wasserfreies, amorphes Helicin* zu betrachten ist. Diese Verbindung ist von dem normalen Helicin sowohl hinsichtlich der Löslichkeitsverhältnisse, als auch hinsichtlich des Verhaltens gegen Reagentien ganz verschieden, kann aber durch Umkrystallisiren aus stark verdünnter,

---

1) Gazz. ch. it. **11**, 106—109.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 527.
3) Berl. Ber. **14**, 302; Gazz. ch. it. **11**, 109—112.
4) Der Schmp. liegt demnach weit höher, als seither angegeben wurde.

warmer Salzsäure leicht wieder in krystallinisches, normales Helicin verwandelt werden, wobei indessen Verluste durch Spaltung in Glycose und Salicylaldehyd eintreten. Der durch Erhitzen des Helicins auf 180—185° entstehende gummöse Körper scheint von dem vorstehend beschriebenen nicht wesentlich verschieden zu sein. — Bei der Darstellung von Helicinpräparaten aus entwässertem Helicin ist also darauf zu achten, dass das krystallisirte Product vor dem Entwässern durch öfteres Umkrystallisiren vollkommen von HNO^3 zu befreien ist. — Einige die Constitution des amorphen Helicins betreffende theoretische Bemerkungen sind in der Abhandlung nachzulesen. Hugo Schiff[1]).

Nach H. Ritthausen[2]) findet sich in allen Rübsensamen (von Brassica rapa) und den hieraus gewonnenen Presskuchen *Myronsäure;* dieselben liefern bei der Digestion mit H^2O bald mehr, bald weniger *Senföl.* Die Rapssamen (von Brassica napus) enthalten zwar keine Myronsäure, augenscheinlich aber, wie aus dem beim Anrühren mit H^2O auftretenden unangenehmen Geruch zu schliessen ist, eine ähnliche schwefelhaltige Verbindung.

Paul Gondolo[3]) empfiehlt *Tannin* aus den betreffenden Hölzern mit H^2O, welches $HNaSO^3$ oder Na^2SO^3 enthält, zu extrahiren. Durch den Zusatz dieser Substanzen werden die schädlichwirkenden Kalksalze entfernt.

Ein Verfahren zur Gewinnung von *Gerbsäure* und Farbholzextracten durch Dialyse ist Otto Kohlrausch[4]) patentirt worden.

Ueber das *Waldivin.* C. Tanret[5]). Bereits berichtet[6]).

ALKALOÏDE.

ALKALOÏDE DER CHINARINDEN.

Nach H. Hager[7]) sollen sich die *Chinaalkaloïde, Nicotin, Brucin* und *Berberin* in Form ihrer Pikrate quantitativ bestimmen lassen. Beleganalysen fehlen.

---

1) Berl. Ber. **14,** 317; Gazz. ch. it. **11,** 112—113.
2) J. pr. Ch. [2] **24,** 273.
3) Berl. Ber. **14,** 554; D. R.P. 12497 vom 20. Januar 1880.
4) Berl. Ber. **14,** 123; D. R.P. 12296 vom 11. December 1880.
5) Bull. soc. chim. **35,** 104.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 531.
7) Berl. Ber. **14,** 2423; nach Pharm. Centralh. 1881, 399.

Die Polarisation der Bisulfate der *China*basen ist von Johann Molnár [1]) sorgfältig studirt worden. Folgende Werthe sind angegeben: Chininsulfat: $[\alpha]_D = -225,795^0$. — Cinchonidinsulfat: $[\alpha]_D = -147,229^0$. — Conchinin- (Chinidin-)sulfat: $[\alpha]_D = + 249,899^0$. — Cinchoninsulfat: $[\alpha]_D = + 222,194^0$. Die Werthe wurden mit Hülfe des grossen Wild'schen Polaristrobometers bestimmt und beziehen sich auf die Gewichtsmengen der neutralen, wasserfreien, schwefelsauren Salze, welche mit Hülfe einer eben genügenden Menge Schwefelsäure gelöst wurden. Stärkere als 5-procentige Lösungen wurden nicht untersucht.

Ermittelung des Alkaloïdgehaltes der *China*rinden. Prollius [2]). 5 Th. gepulverte Rinde wird mit 38 Th. Weingeist, 10 Th. $CHCl^3$ und 2 Th. Salmiakgeist ausgezogen und das Extract durch 5 Th. Kalkhydrat entfärbt, oder man nimmt, wenn es sich nur um die ätherlöslichen Alkaloïde handelt, wobei eine Entfärbung durch Kalk nicht nöthig ist, auf 3 Th. Rinde, 30 Th. einer Mischung aus 88 Th. Aether, 4 Th. Salmiakgeist und 8 Th. Weingeist. In beiden Fällen ist die Erschöpfung der Rinde durch das Lösungsmittel eine vollständige.

O. Hesse [3]) erhielt durch Vermischen der schwach erwärmten, wässrigen Lösungen der neutralen Chlorhydrate einiger Alkaloïde mit Natriumplatinchloridlösung die *neutralen Chloroplatinate* dieser Basen. Das *Chinin*platinsalz, $(C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot HCl)^2PtCl^4 + 3H^2O$, ist ein amorpher, orangefarbener Niederschlag. Das *Conchinin*salz, $(C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot HCl)^2PtCl^4 + 3H^2O$, bildet orangerothe, glänzende Nadeln. Die *Cinchonidin*- und *Homocinchonidin*verbindung, $(C^{19}H^{22}N^2O \cdot HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$, krystallisiren beide in kleinen, orangefarbigen Prismen. Das *Cinchonin*salz wird als anfangs amorpher, orangefarbener Niederschlag, welcher sich rasch in kleine Krystalle verwandelt, erhalten.

Kritische Beurtheilung der Methoden, welche zur Trennung und quantitativen Bestimmung der verschiedenen *Chinaalkaloïde* benutzt werden. Carl Hielbig [4]). Bereits berichtet [5]).

Die Fabrikation von *Chinin* aus Steinkohlentheer soll nach einer Mittheilung von J. M. Maisch [6]) dem Chemiker einer New-Yorker Firma gelungen sein.

---

1) Z. anal. Ch. **20**, 152; nach Zeitschr. des österr. Apothekervereins **17**, 98.
2) Arch. Pharm. [3] **19**, 85.
3) Ann. Ch. **207**, 309.
4) Inaug.-Dissertation Dorpat 1880.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 505.
6) Arch. Pharm. [3] **19**, 128; nach Amer. J. of. Pharm. **53**, 176.

Drygin[1]) will eine Methode der *Trennung* des *Cinchonidins* und dessen Homologen von *Chinin* auf den Umstand gründen, dass das saure salzsaure Chinin mit Harnstoff eine leicht krystallisirbare Verbindung bildet, »welche Eigenschaft dem Cinchonidin unter den gewöhnlichen Bedingungen (welchen?) abgeht.« (Die Redaction der Pharm. Z. Russl. begleitet diese — in der That wenig Vertrauenerweckende — Abhandlung mit einem Misstrauensvotum. — Ref.).

Nachweis von amorphem *Chinin* in citronensaurem Eisenchinin. Anonym[2]).

Qualitative und quantitative Bestimmung des *Chinins* mit Hülfe von »*Chinoïdinperjodosulfat*«. Ausführliche Mittheilung von de Vrij[3]). Die Darstellung und Anwendung des Reagens wird ausführlich beschrieben. Nach Jörgensen besitzt das mit Hülfe des obengenannten Reagens gefällte Chininperjodosulfat die Zusammensetzung $4C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot 3H^2SO^4 \cdot 2HJ \cdot J^4$.

Ueber die Quantitative Bestimmung des Chinins als Herapathit (»Chininperjodosulfat«). A. Christensen[4]). Kritische Prüfung der Methode de Vrij's, insbesondere Bestimmung der Fehlerquellen derselben.

Zur Untersuchung des salzsauren *Chinins*. C. H. Wolff[5]). Kritische Beurtheilung und Prüfung der analytischen Methoden von Hesse und Kerner, der mikroskopischen Erkennungsmethode von Schrage und Godeffroy und der optischen (Polarisations-) Methode. Die besten Aufschlüsse zur Ermittlung und Bestimmung fremder Alkaloïde in officinellen Chininpräparaten soll (nach Verf.'s Versuchen) Hesse's Methode in Verbindung mit der mikroskopischen Prüfung nach Schrage und Godeffroy geben. (Betreffs der erwähnten Methoden vgl. die Jahrgänge 1874 und 1877—1880 dieses Berichtes.)

Ueber *Chinin* und *Chinidin*. Zd. H. Skraup[6]). Die Oxydation der beiden Alkaloïde mittelst CrO^3 lieferte qualitativ und quantitativ dieselben Producte, nämlich die in gelben Nädelchen krystallisirende *Chininsäure*, ferner CO^2, kleine Mengen von Ameisensäure und eine syrupöse, saure Substanz, welche grosse Aehnlichkeit mit dem amorphen Oxydationsproduct des Cinchonins und des Cinchonidins zeigt. Die Chininsäure hat die Zusammensetzung

1) Pharm. Z. Russl. **20**, 645.
2) Arch. Pharm. [3] **18**, 312.
3) Arch. Pharm. [3] **19**, 139; nach Amer. J. of Pharm. **52**, 394.
4) Pharm. Z. Russl. **20**, 581.
5) Arch. Pharm. [3] **19**, 1.
6) Wien. Anz. 1881, 197; Wien. Monatsh. **2**, 587; vgl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1880, 506.

$C^{11}H^9NO^3$; sie ist in Wasser sehr schwer, in Säuren leicht und in Benzol und Aether nur spurweise löslich, Schmp. 280° unter Zersetzung. Theilweise unzersetzt sublimirbar. Von Metallsalzen werden das Ag-, Ca- (+ $4H^2O$), Ba- (+ $4H^2O$) und Cu-salz (+ $1\frac{1}{2}H^2O$) ausführlich beschrieben. — Chininsäurechlorhydrat krystallisirt in triklinen, gelben Tafeln von der Zusammensetzung $C^{11}H^9NO^3 \cdot HCl + 2H^2O$. Das Chloroplatinat, $(C^{11}H^9NO^3 \cdot HCl)^2PtCl^4 + 4H^2O$, bildet hellgelbe Nadeln, welche häufig mit dunklen gefärbten, dicken Prismen vermischt sind. Ein Acetylproduct konnte nicht erhalten werden. $KMnO^4$ oxydirt die Chininsäure nur schwierig; es entsteht als Hauptproduct dieselbe *Pyridintricarbonsäure*, welche Verf. auch durch Oxydation der Cinchoninsäure erhalten hat. Beim Erhitzen mit conc. HCl auf 230° spaltet die Chininsäure Methyl ab und liefert *Xanthochinsäure*, $C^{10}H^7NO^3$, welche kleine, gelbe Körnchen bildet und deren Salze ausnahmslos gelb gefärbt sind. Beschrieben werden: Ag- (+ $2H^2O$), Cu- (+ H^2O), Ca- (+ $6H^2O$), ferner die HCl- (+ $2H^2O$) und die H^2SO^4-Verbindung (+ $3H^2O$). Die freie Säure beginnt erst über 300° unter Zersetzung zu schmelzen und sublimirt theilweise unzersetzt; sie ist einsäurig und einbasisch, wie die Chininsäure auch. Das Chloroplatinat der Xanthochinsäure bildet breite, gelbbraune, lebhaft glänzende Nadeln von der merkwürdigen Zusammensetzung $(C^{10}H^7NO^3)^4 \cdot 2HCl \cdot PtCl^4 + 6H^2O$. — Beim Erhitzen über 300° zerfällt diese Säure in CO^2 und ein *Oxychinolin*, C^9H^7NO, welche noch nicht weiter untersucht wurde. — Verf. betrachtet die Chininsäure als eine *Methoxychinolincarbonsäure*, welche Methoxyl im »Benzolkern« und Carboxyl im »Pyridinkern« enthält und zwar letzteres an derselben Stelle wie die Cinchoninsäure. Die Xanthochinsäure wird dann als *Oxychinolincarbonsäure* anzusprechen sein.

Chinindiäthyljodid, $C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot (C^2H^5J)^2 + 3H^2O$, entsteht durch Erhitzen der Componenten mit Aetzkali in alkoholischer Lösung. Gelbe tafelförmige, monokline Krystalle. Schmp. 115°. — *Chininkupferacetat*, $C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot Cu(C^2H^3O^2)^2$, aus Chinin und essigsaurem Kupferammonium, bildet grüne (wahrscheinlich wasserhaltige) Kryställchen. *Chininsilbernitrat*, aus $AgNO^3$ und Chinin, krystallisirt in schönen, weissen Nadeln von der Zusammensetzung $C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot AgNO^3$. Versetzt man eine verdünnte, alkoholische Chininlösung mit etwas mehr als 1 Mol. NH^3 und hierauf mit überschüssigem $AgNO^3$ so scheidet sich *Chininsilber*, $C^{20}H^{23}AgN^2O^2$, als weisser gelatinöser Niederschlag aus, der beim Trocknen eine bräunliche Farbe annimmt. Die beiden oben beschriebenen Salze

dürften darnach als essigsaures Chininkupfer resp. salpetersaures Chininsilber zu betrachten sein, und nicht als molekulare Verbindungen von Chinin mit Kupferacetat resp. Silbernitrat. Zd. H. Skraup [1]).

Methyl- und *Aethylderivate* des *Chinins* haben Ad. Claus und F. Mallmann [2]) nach bekannten Methoden dargestellt. *Jodmethylchinin*, $C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot CH^3J$, bildet farblose, glasglänzende, in kaltem H^2O schwer lösliche Nadeln mit 1 Mol. H^2O, welches sie über H^2SO^4 verlieren. Die Verbindung schmilzt bei 233—236° unter Aufblähung und starker Bräunung. Warme, verdünnte HCl-säure löst dieselbe zu einer intensiv gelben, beim Erkalten zu einem Brei von gelben Krystallen erstarrenden Flüssigkeit. — *Brommethylchinin* bildet feine seideglänzende Nadeln mit 1 Mol. H^2O. Schmp. 124—126°. — *Chlormethylchinin*, Nadeln mit 1 Mol. H^2O; Schmp. 181—182°. Das Platindoppelsalz dieser Verbindung bildet einen schön gelbrothen, wasserfreien Niederschlag. — *Dijodmethylchinin*, $C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot (CH^3J)^2$, bildet rein gelbe, schön glänzende (meist tafelförmige) Kryställchen, welche je nach Umständen verschiedenen Wassergehalt besitzen. Schmp. 158—160° unter Zersetzung. — *Jodäthyl-Jodmethylchinin*: goldglänzende, dünne, am Licht sich bräunende Blättchen mit 1 Mol. H^2O. Schmp. 206—208° unter totaler Zersetzung. — *Jodmethyl-Jodäthylchinin*: hellgelbe, dicke, ziemlich lichtbeständige Prismen mit 1 Mol. H^2O. Schmp. 157—160° unter Zersetzung. — *Methylchinin*, $C^{20}H^{23}(CH^3)N^2O^2$, aus Jodmethyl durch Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser leicht zu erhalten, bildet ein dickflüssiges, hellgelbes, in H^2O nicht, in den übrigen Mitteln leicht lösliches Oel, welches mit Säuren amorphe, colophoniumähnliche Salze bildet. Das Chloroplationat ist ein rein gelber, amorpher Niederschlag von der Formel $C^{20}H^{23}(CH^3)N^2O^2 \cdot 2HCl \cdot PtCl^4 + H^2O$, der sich in verdünnter HCl-säure nicht ohne Zersetzung löst und von dem oben erwähnten Pt-salz des Chlormethylchinins verschieden ist. Au-Doppelsalz: schön gelbes, sehr leicht zersetzliches Pulver. — *Jodmethyl-methylchinin*, $C^{20}H^{23}(CH^3)N^2O^2 \cdot CH^3J + H^2O$, krystallisirt aus H^2O in feinen, farblosen, concentrisch gruppirten Nadeln, welche bei 215—218° unter Zersetzung schmelzen.

Toluylchinine sind von Ad. Claus und C. Bottler [3]) auf dieselbe Weise wie die Phenylhomocinchonidine [4]) dargestellt wor-

1) Wien. Anz. 1881, 197; Wien. Monatsh. 2, 610.
2) Berl. Ber. 14, 76.
3) Berl. Ber. 14, 80.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 510.

den. Verff. erhielten 4 neue Basen, 2 aus o- und 2 aus p-Toluidin. Die α-Modificationen entstehen vorwiegend bei sechsstündigem Erhitzen in Form von ätherlöslichen Oelen. Die β-Verbindungen bilden gelb- bis braungefärbte Pulver, welche in Aether unlöslich, in Alkohol und Chloroform löslich sind; sie entstehen in um so grösseren Mengen, je länger das Erhitzen andauert und werden bei ca 60-stündigem Erhitzen fast ausschliesslich gebildet.

Dinitrochinin, $C^{20}H^{22}(NO^2)^2N^2O^2+H^2O$, erhielt H. Rennie [1]) durch Nitriren von Chinin mittelst HNO^3 + H^2SO^4 in der Kälte. Die Verbindung ist fest, amorph und löst sich leicht in Säuren und in Alkohol, dagegen fast nicht in Wasser und in Aether. Das Wasser entweicht erst bei 120—130°.

In einer ausführlichen Abhandlung legte O. Hesse [2]) die Resultate seiner Studien über das *Chinamin* [3]) nieder. Dieses Alkaloïd kommt in den meisten Chinarinden vor; am reichhaltigsten ist die Rinde von Cinchona Calisaya var. Ledgeriana. Zur Gewinnung der Basen lassen sich vortheilhaft die Rohmutterlauge vom Chininsulfat verwenden. Man erhält nach einem vom Verf. ausführlich beschriebenen Verfahren aus 200 Kg Mutterlauge etwa 150 gr Chinamin und ca 30 gr Conchinamin. Zusammensetzung [4]) und Eigenschaften des Chinamins sind bereits früher beschrieben. Von Salzen wurden dargestellt: Chlorhydrat (+ H^2O); Chlorplatinat (+ $2H^2O$); Bromhydrat (+ H^2O); ferner das neutrale oxalsaure, das saure schwefelsaure, das benzoësalicyl- und chinasaure Salz. Die vier letzteren Salze krystallisiren nicht. Beim Erwärmen mit Acetanhydrid auf 60—80° geht Chinamin nicht in Acetylchinamin, sondern unter Austritt von H^2O in *Acetylapochinamin* (s. u.) über. In warmem alkoholischem Jodäthyl löst sich die Base auf, eine Jodäthylverbindung konnte aber nicht isolirt werden. Kocht man die Lösung des Alkaloïds mit gewöhnlicher Salzsäure oder verdünnter H^2SO^4 3 Minuten lang, so entsteht *Apochinamin*. Unter anderen Umständen entstehen keine gut characterisirten Producte; das Chinamin ist überhaupt in saurer Lösung leicht veränderlich. Das *Apochinamin*, $C^{19}H^{22}N^2O$, durch Fällen mit NH^3 aus der salz- oder schwefelsauren Lösung erhalten, wird durch Wiederauflösen in Essigsäure, Fällen mit NH^3 und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Farblose Blättchen; Schmp. 114° (uncorr.); leicht löslich in Chloroform, Aether und heissem

---

1) Ch. Soc. J. 1881, 469.
2) Ann. Ch. **207**, 288.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 541.
4) Die Formel $C^{19}H^{24}N^2O^2$ wird bestätigt.

Alkohol. Schwache, einsäurige Base deren Salze meist leicht krystallisiren. Das Chlorhydrat + $^1/_2 H^2O$, Chloroplatinat (+ $2H^2O$), Chloroaurat, neutrale Sulfat (+ $2H^2O$), Oxalat (+ H^2O), Nitrat und neutrale Tartrat (+ H^2O) werden beschrieben, ebenso die china-, salicyl- und überchlorsaure Verbindung. Die *Acetyl*verbindung, $C^{19}H^{21}N^2O \cdot C^2H^3O$, bildet eine gelbe, amorphe Masse, deren Pt-salz, $(C^{19}H^{21}N^2O \cdot C^2H^3O \cdot HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$, und Ausalz gelbe, amorphe Niederschläge bilden. — *Chinamidin*, $C^{19}H^{24}N^2O^2$, erhält man am besten durch zweistündiges Erhitzen von 4 gr Chinamin mit 2 gr Weinsäure und 18 gr H^2O auf 130°. Der Röhreninhalt wird noch warm mit NaCl-Lösung vermischt, worauf beim Erkalten salzsaures Chinamidin in farblosen Krystallen (gemischt mit Natriumditartrat) auskrystallisirt. Die durch Natronlauge gefällte, aus wenig Weingeist umkrystallisirte Base bildet blumenkohlähnliche, aus Nadeln bestehende Krystallaggregate. Schmp. 93° (uncorr.). Bei der Behandlung mit conc. HCl liefert das Chinamidin kein Apochinamin. Verf. hat auch von dieser Base eine ganze Reihe von meist gut krystallisirenden Salzen dargestellt und beschreibt dieselben. Bei der Darstellung des Chinamidins entsteht fast stets *Chinamicin*, $C^{19}H^{24}N^2O^2$, als Nebenproduct. Man erhält dasselbe am besten durch Verdunsten einer alkalischen, mit einigen Tropfen Glycerin versetzten Lösung gleicher Molecüle Chinamin und H^2SO^4 bei 60—80° und kurzes Erhitzen des Trockenrückstandes auf 100°. Das reine Chinamicin bildet einen anfangs amorphen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag; es schmilzt bei 109° (uncorr.) und ist in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich. Aus letzteren Lösungen erhält man es nur amorph. Chloroplatinat: $(C^{19}H^{24}N^2O^2 \cdot HCl)^2 \cdot PtCl^4 + 3H^2O$; gelb, amorph, flockig. Durch Erhitzen gleicher Molecüle Chinamicin und H^2SO^4 auf 120—130° entsteht *Protochinamicin*, eine braune, flockige Masse von der Zusammensetzung $C^{17}H^{20}N^2O^4$. Chloroplatinat: wasserfreier, amorpher, brauner, flockiger Niederschlag. Eine der Abhandlung beigefügte Tabelle enthält eine Uebersicht der bei der optischen Prüfung einiger der vorstehend beschriebenen Körper gewonnenen Resultate.

Das *Chinoïdinborat* wird von de Vrij [1]) als fiebervertreibendes Mittel sehr empfohlen. Das Salz bildet ein amorphes gelbliches, kaum hygroskopisches Pulver von alkalischer Reaction; löslich in 3 Th. kalten Wassers.

---

1) Arch. Pharm. [3] **19**, 378 nach Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **4**, 243.

Die braunrothe Chinarinde von Santander (Columbien) enthält nach Arnaud [1]) ein neues Alkaloïd. Dasselbe ist isomer mit Hydrocinchonin und wird vom Verf. als *Cinchonamin* bezeichnet. Von dem in der Rinde sich gleichzeitig findenden Cinchonin lässt sich das Cinchonamin durch Vermittlung seines Chlorhydrates, welches Salz in kaltem, salzsäurehaltigem Wasser wenig löslich ist, leicht trennen. Die freie Base, $C^{19}H^{24}N^{2}O$, krystallisirt in farblosen, wasserfreien, glänzenden Prismen, welche in Alkohol und Aether löslich und in $H^{2}O$ unlöslich sind. In alkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D = + 117{,}9^0$. Die Lösungen der Base sowie diejenigen ihrer im allgemeinen wenig löslichen Salze fluoresciren nicht. *Chlorhydrat:* $C^{19}H^{24}N^{2}O \cdot HCl + H^{2}O$; Prismen oder prismatische Lamellen. *Chloroplatinat:* wasserfreies, hellgelbes, krystallines Pulver. *Sulfat:* leicht löslich in $H^{2}O$; bleibt beim Verdunsten der wässrigen Lösung als amorphes Harz zurück, krystallisirt aber gut aus Alkohol. *Nitrat:* krystalliner in verdünnter HNO^{3} fast unlöslicher Niederschlag. *Jodhydrat* und *Acetat* sind schwer löslich und krystallin. — In schwefelsaurer Lösung ist die spez. Drehung des Alkaloïds geringer als in alkoholischer; $[\alpha]_D$ beträgt in diesem Falle nur $+ 45{,}5^0$.

Das von Hesse [2]) entdeckte *Conchinamin* ist von A. C. Oudemans jr [3]) sorgfältig untersucht worden. Die vom Verf. befolgte Methode der Darstellung dieses Alkaloïds lässt sich im Auszuge nicht gut wiedergeben; es sei deshalb auf die Abhandlung verwiesen. Die Angaben A. C. O.'s stimmen im wesentlichen mit den älteren und neueren Hesse's überein. Die Zusammensetzung wurde zu $C^{19}H^{24}N^{2}O^{2}$, der Schmp. bei 123^0 gefunden. Das Conchinamin krystallisirt in triklinen Formen; es ist in Alkohol, Aether, Benzol und CS^{2} löslich (bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse und der spez. Drehung des Alkaloïds, sowie seiner Salze vergl. die Abhandlung). Das spez. Drehungsvermögen desselben ist für die verschiedenen Lösungsmittel *nicht* gleich. Die Salze des Conchinamins krystallisiren im allgemeinen leichter und sind beständiger als die des Chinamins. Dargestellt wurden: das Sulfat, Chlor-, Brom- und Jodhydrat, das Nitrat, Chlorat und das Perchlorat. Das Chloroplatinat, $(C^{19}H^{24}N^{2}O^{2} \cdot HCl)^{2} \cdot PtCl^{4} + 3H^{2}O$, bildet einen amorphen, orangegelben Niederschlag. Das Formiat ($H^{2}O$-frei, monoklin), Acetat ($H^{2}O$-frei quadratisch) und Oxalat ($+ 3H^{2}O$,

---

1) Compt. rend. **93**, 560; 593.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 529.
3) Ann. Ch. **209**, 38; Monit. scient. [3] **11**, 767.

rhombisch) krystallisiren gut, während das Tartrat eine sehr lösliche amorphe Masse bildet. Wird das Oxalat auf 115° erhitzt, so lässt sich aus der Lösung des Rückstandes durch Alkali eine Base fällen, welche mit Hesse's Apochinamin identisch zu sein scheint. — O. Hesse [1]) berichtet ebenfalls ausführlich über das *Conchinamin.* Er schied dasselbe aus den alkoholischen Mutterlaugen von der Gewinnung des Chinamins ab, indem Er den Trockenrückstand derselben mit Ligroïn auskochte, hierauf der Ligroïnlösung die beim Erkalten derselben gelöst gebliebenen Basen durch Schütteln mit Essigsäure entzog und die Lösung der Acetate mit Natronlauge versetzt. Die harzig ausgeschiedenen Basen wurden nun in heissem Alkohol gelöst und mit HNO^3 gesättigt, worauf beim Erkalten der alkoholischen Lösung Conchinaminnitrat auskrystallisirte. Die freie Base bildet (aus Weingeist krystallisirt) vierseitige Prismen (Schmp. 121°), ist in H^2O kaum, in Aether und Ligroïn leicht und in Chloroform sehr leicht löslich. Verf. hat ebenfalls eine ganze Reihe von Salzen des Conchinamins dargestellt und auch das spez. Drehungsvermögen des freien Alkaloïds in alkoholischer, salzsaurer und Chloroformlösung bestimmt. Es würde indessen zu weit führen alle Einzelheiten und Daten anzugeben; bemerkt sei nur noch, dass nach H. das Chloroplatinat nur 2 Mol. H^2O enthält.

Zur *Constitution des Cinchonins.* Wilhelm Königs [2]). Die Abhandlung enthält fast nur theoretische Betrachtungen. Zu erwähnen ist folgendes Thatsächliche: *Cinchoninchlorid* [3]) schmilzt in reinem Zustande bei 72° und krystallisirt in rhombischen Prismen (Bodewig). Bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali geht es in *Cinchen,* $C^{19}H^{20}N^2$, über. Das Cinchen bildet farblose, rhombische Blättchen (P. Friedländer), schmilzt bei 123—125° und ist bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt flüchtig. Beim Erhitzen mit conc. HCl auf 220° geht es in das gelbe, krystalline, schwer lösliche Chlorhydrat einer sauerstoffhaltigen Base, des *Apocinchens,* $C^{18}H^{17}NO$, über. Das Apocinchen krystallisirt gut aus heissem Alkohol, schmilzt bei 209—210°, und besitzt den Character eines Amidophenols; die Salze mit Säuren werden schon durch viel H^2O, die Salze der Alkalien schon durch CO^2 zersetzt. Bei der Oxydation mit $K^2Cr^2O^7 + H^2SO^4$ liefert die Verbindung Cinchoninsäure, CO^2 und flüchtige Säuren (darunter kleine Mengen Essigsäure). Schmelzendes, wasserfreies Kali oxydirt das Apocinchen. Das ent-

1) Ann. Ch. 209, 62.
2) Berl. Ber. 14, 1852.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 506.

standene *Oxyapocinchen* krystallisirt gut aus Alkohol, schmilzt bei 267° und sublimirt unzersetzt; es ist kaum mehr basisch, löst sich aber leicht in Alkalien und wird aus diesen Lösungen durch CO^2 *nicht* gefällt. — In einer Anmerkung macht Verf. [1]) einige Angaben über die Umwandlung des Pyridins in *Piperidin* durch Reduction mit Sn + HCl, insbesondere über die Trennung der letzteren Base vom unangegriffenen Pyridin.

Zd. H. Skraup [2]) untersuchte »*Cinchonidin*« welches Er von O. Hesse erhalten hatte und theilt nun mit, dass das von O. H. jetzt als »Cinchonidin« beschriebene Alkaloïd der Hauptsache nach mit O. H.'s »Homocinchonidin« *identisch* sei und seine unwesentliche Eigenthümlichkeiten nur einer geringen Beimischung von Chinin verdanke. Reines Sulfat des sog. »Homocinchonidins« (nach O. H.) könne durch Vermischen mit Chininsulfat genau in den glasglänzenden Nadeln krystallisirt erhalten werden, welche Hesse für Sein »Cinchonidin« als characteristisch betrachte. Skraup hält deshalb den von Hesse für das reine, linksdrehende Chinaalkaloïd der Formel $C^{19}H^{22}N^2O$ gebrauchten Namen »Homocinchonidin« für unberechtigt und überflüssig und empfiehlt dasselbe fernerhin einfach als *Cinchonidin* zu bezeichnen.

Aus den bei der Reinigung des Homocinchonidinsulfats resultirenden, wässrigen Mutterlaugen konnte O. Hesse [3]) ein neues Alkaloïd, das *Cinchamidin*, $C^{20}H^{26}N^2O$, isoliren. Die in den Laugen enthaltenen Alkaloïde werden durch NH^3 gefällt, aus Alkohol umkrystallisirt, in HCl gelöst und mit neutralem Natriumtartrat fractionirt gefällt. Die letzten Fractionen liefern wesentlich Cinchamidin, welches in schwefelsaurer Lösung durch Behandlung mit einigen Tropfen $KMnO^4$-Lösung von fremden Beimengungen befreit wird. Die Base krystallisirt aus Weingeist in farblosen Blättchen und platten Nadeln oder in kurzen dicken Prismen. Die alkoholische Lösung der Base ist linksdrehend, $[\alpha]_D = -98{,}4^0$ bei 15 C., in saurer Lösung ist $[\alpha]_D$ grösser. Schmp. 230°. $KMnO^4$ greift die Base nicht an. Die Salze krystallisiren meist gut; beschrieben werden: Chlorhydrat: $C^{20}H^{26}N^2O \cdot HCl + 2H^2O$ (derbe, rhombische Prismen); neutrales Tartrat: $(C^{20}H^{26}N^2O)^2C^4H^6O^6 + 2H^2O$ (farblose Prismen); neutrales Chloroplatinat: $(C^{20}H^{26}N^2O \cdot HCl)^2PtCl^4 + 3H^2O$ (blassgelb, amorph) und saures Chloroplatinat: $C^{20}H^{26}N^2O \cdot 2HCl \cdot PtCl^4$ (orangefarbene Blättchen). Mit Cinchonidin und Homo-

---

1) Berl. Ber. **14**, 1856; Anm. 3.).
2) Wien. Monatsh. **2**, 345.
3) Berl. Ber. **14**, 1683.

cinchonidin krystallisirt das Cinchamidin zusammen; ein Gemisch aus 9 Th. Homocinchonidin und 1 Th. Cinchamidin schmilzt bei 209°. — Verf. findet schliesslich, dass die von Forst und Böhringer aus (angeblich) reinem Cinchonidin erhaltene Base *(Hydrocinchonidin)* grosse Aehnlichkeit mit Cinchamidin besitzt und will deshalb eine vergleichende Untersuchung der fraglichen Basen anstellen.

An die bereits im vorigen Bericht besprochenen Abhandlungen von A. Claus [1]) und dessen Mitarbeitern knüpft O. Hesse [2]) einige Bemerkungen. Die Abhandlung enthält nur eine kurze Recapitulirung der wesentlichsten Eigenschaften des *Cinchonidins* und *Homocinchonidins* (nach Hesse), bietet aber nichts thatsächliches Neues. Verf. schliesst mit folgenden Sätzen: »Das von Claus untersuchte (von Buchler gelieferte) Homocinchonidin bestand im wesentlichen aus Cinchonidin; das von Claus und Bock untersuchte, von Bock und Bätcke analysirte Homocinchonidin war ebenfalls im wesentlichen Cinchonidin. Das von Claus und Dannenbaum untersuchte Cinchonidin war Homocinchonidin und das Phenylhomocinchonidin von Claus und Bätcke ist wahrscheinlich weder Phenylhomo- noch Phenylcinchonidin.

Ad. Claus [3]) erwidert auf Hesse's Bemerkungen und kritisirt dieselben. — A. C. hebt im Verlaufe Seiner Entgegnung ausdrücklich hervor, dass in den meisten Fällen eine *mehrmalige* Reinigung der käuflichen *Cinchonidinpräparate* durch Ueberführen in das Tartrat, und zwar in heissen Lösungen, nöthig sei, um zu einem reinen, einheitlichen Cinchonidin (vom Schmp. 200°) zu gelangen.

Ad. Claus und H. Weller [4]) erhielten bei der Oxydation sowohl des *Bromäthylcinchonidins,* als auch des daraus dargestellten, krystallisirten *Aethylcinchonidins* mittelst CrO^3 nur die bekannte *Chinolinmonocarbonsäure* (Cinchoninsäure), vom Schmp. 250° (uncorr.). — Bromamyl (Sdp. 118°) reagirt erst beim Erhitzen auf 150—200° mit Cinchonidin; das Product bildet eine braune amorphe Masse, welche in wässriger Lösung durch NH^3 unter Abscheidung eines amorphen, braunen, flockigen, in HCl leicht löslichen Körpers *(Amylcinchonidin)* zersetzt wird. Das Chloroplatinat dieser Base bildet einen gelben Niederschlag. — In Uebereinstimmung mit Skraup hält A. Cl. die Unterscheidung von *Cinchonidin* und *Homo-*

1) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 507 ff.
2) Berl. Ber. **14**, 45.
3) Berl. Ber. **14**, 413.
4) Berl. Ber. **14**, 1921.

cinchonidin als zweier verschiedenen chemischen Individuen für absolut unhaltbar. Bezüglich des Hesse'schen *Chinamidins* bemerkt A. Cl., dass Er diesen Körper schon vor längerer Zeit [1]) aufgefunden habe.

O. Hesse [2]) hält gegenüber den Angaben Skraup's an Seiner eignen Ansicht über die Individualität Seines »*Cinchonidins*« und »*Homocinchonidins*« fest und verwahrt sich energisch gegen die Behauptung, dass Sein »Cinchonidin« (vom Schmp. 200—201°) nur unreines »Homocinchonidin« (vom Schmp. 205—206°) sei. — In einer zweiten Abhandlung stellt O. H. [3]) die hauptsächlichsten Unterscheidungsmerkmale des Cinchonidins und Homocinchonidins zusammen und theilt im Anschluss daran mit, dass Er auf dem von Forst und Böhringer angegebenen Wege weder aus der ersteren, noch aus der letzteren Base *Hydrocinchonidin* erhalten konnte, dass aber beide Alkaloïde ein und dasselbe *Cinchotenidin* (Prismen, $C^{18}H^{20}N^2O^3 + 3H^2O$; in H^2SO^4- oder HNO^3-Lösung $[\alpha]_D = -201{,}4°$) lieferten. Nur bei Anwendung nicht absolut reiner Präparate enthalte die bei der Oxydation resultirende Lösung noch eine weitere Base, dieselbe stimme aber vollkommen mit dem *Cinchamidin* (s. dieses) überein.

Hydrochinidin (Hydroconchinin) nennen C. Forst und Chr. Böhringer [4]) ein Alkaloïd, welches Sie durch Einwirkung von $KMnO^4$ auf Chinidin in saurer Lösung erhielten. Ausser dieser Base entstehen noch andere, nicht näher untersuchte basische Producte und Ameisensäure. Das Hydrochinidin, $C^{20}H^{26}N^2O^2 + 2\frac{1}{2}H^2O$, bildet dünne, prismatische Nadeln; leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether; die alkoholische Lösung reagirt alkalisch und ist rechtsdrehend. Die Salze krystallisiren gut. $C^{20}H^{26}N^2O^2 \cdot 2HCl \cdot PtCl^4 + 2H^2O$: kurze, orangefarbige Nadeln. — $C^{20}H^{26}N^2O^2 \cdot HJ$: breite, weisse, seitlich gestreifte Nadeln. — $(C^{20}H^{26}N^2O^2)^2 \cdot SO^4H^2 + 12H^2O$: dicke, flächenreiche Krystalle. Das Chlorhydrat und das neutrale Tartrat sind in H^2O leicht, das Bitartrat ist schwerer löslich.

C. Forst und Chr. Böhringer [5]) haben eine genauere Untersuchung des *Cinchotins* (*Hydrocinchonin* von Caventon und Willm) begonnen und beschreiben zunächst einige seither noch nicht bekannte Salze dieser Base. Das *Sulfat*, $(C^{19}H^{24}N^2O)^2SO^4$

---

1) Berl. Ber. 18, 2186.
2) Berl. Ber. 14, 1888.
3) Berl. Ber. 14, 1890.
4) Berl. Ber. 14, 1954.
5) Berl. Ber. 14, 436; 1266.

+ $12H^2O$, krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln, aus Alkohol in tafelförmigen, durchsichtigen, gut ausgebildeten hexagonalen Prismen. — *Nitrat* + H^2O: zunächst gelbliches Oel, allmählich zu tafelförmigen, durchsichtigen Krystallen erstarrend. — *Chlorhydrat* + $2H^2O$: farblose Nädelchen. Saures Chlorhydrat: $C^{19}H^{24}N^2O \cdot 2HCl$; glänzende, in Weingeist schwer, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle. — *Bromhydrat* + $2H^2O$ und saures Bromhydrat (wasserfrei) sind den beiden Chlorhydraten sehr ähnlich. — *Tartrat* + $2H^2O$: nadelige Prismen. — *Sulfocyanat* (wasserfrei): lange, in kaltem Wasser schwer, in conc. CNSK-Lösung fast nicht lösliche Nadeln. — *Oxalat* + H^2O: drusige Krystallaggregate oder weiche Nadeln. — *Bitartrat:* $C^{19}H^{24}N^2O \cdot C^4H^6O^6 + 4H^2O$, in kaltem H^2O ziemlich schwer lösliche Nadeln. — *Jodhydrat* + H^2O: Nadeln. — *Benzoat* (wasserfrei): leichte, weisse Nädelchen, in kaltem H^2O ziemlich schwer löslich. — Die *Löslichkeitsverhältnisse* der *Salze* des *Cinchotins* und des *Cinchonins* sind in einer Tabelle übersichtlich zusammengestellt. Am besten eignet sich zur Trennung beider Alkaloïde das Sulfat; 1 Th. Cinchotinsulfat löst sich in 30,5 Th. H^2O, 1 Th. Cinchoninsulfat in 65,5 Th. H^2O von 13° C. — Aus dem Umstande, dass sämmtliche durch systematisches Umkrystallisiren erhaltenen Fractionen des Cinchoninsulfats unter gleichen Bedingungen bei der Oxydation mit $KMnO^4$ die gleiche oder fast gleiche Ausbeute an Cinchotin geben, sowie dass auch die letzten Mutterlaugen, wie sie bei der fabrikmässigen Cinchoninsulfatbereitung erhalten werden, und in denen sich das löslichere Cinchotinsulfat hätte anreihen müssen, bei der Zerlegung in einzelne Krystallisationsfractionen und darauffolgender Oxydation fast die gleichen Ausbeuten an Cinchotin ergeben, schliessen Verff., dass das Cinchotin im käuflichen Cinchoninsulfat *nicht* bereits fertig gebildet vorhanden ist, sondern erst durch die Oxydation mit $KMnO^4$ aus dem Cinchonin entsteht. Künstlich bereitete Gemische von Cinchotin- und Cinchoninsulfat lassen sich durch blosse Krystallisation fast vollständig wieder trennen. — Wird chemisch reines *Cinchonidinsulfat* auf analoge Weise wie Cinchoninsulfat mittelst $KMnO^4$ oxydirt, so entsteht neben *Cinchotenidin* ebenfalls ein Alkaloïd, für das Verff. einstweilen den Namen *Hydrocinchonidin* vorschlagen. Die neue Base bildet kurze, feine Nädelchen und ist dem Cinchonidin sehr ähnlich, ist aber gegen $KMnO^4$ beständig und schmilzt bei 225°. Von Cinchotin ist die Base durch ihre grössere Löslichkeit in Alkohol und ihr optisches Verhalten (linksdrehend) ver-

schieden. Das Sulfat enthält $6H^2O$, das Chloroplatinat ist H^2O-frei; das Tartrat und Sulfocyanat sind relativ schwer löslich.

ALKALOÏDE DES OPIUMS.

Prüfung des *Opiums*. C. Schneider [1]). Die colorimetrische Bestimmung des Morphins mit Hülfe von Jodsäure nach der Methode von Stein [2]) (Ausschütteln des reducirten Jods mittelst $CHCl^3$) wird empfohlen.

E. Mylius [3]) hat die Verfahren von Stein und Neubauer zur colorimetrischen Bestimmung des *Morphins* im Opium, welche auf der Reduction der Jodsäure durch Morphin beruhen, modificirt, indem Er das reducirte Jod mit CS^2 ausschüttelt und die Färbung des CS^2 mit dem Normalfarbenton vergleicht, welchen eine reine, schwefelsaure, 10-procentige Morphinlösung bei der Behandlung mit Jodsäure und CS^2 liefert.

Nachweis von *Morphium* im Harn. Versetzen des Harns mit sehr verdünnter Weinsäurelösung und Ausschütteln des Morphiumtartrats mit Amylalkohol. Die amylalkoholische Lösung wird nach bekannten Methoden auf Morphium geprüft. L. Bruneau [4]).

Chastaing [5]) hat einige krystallisirte Verbindungen des Morphins mit Kali, Baryt und Kalk durch Verdunstenlassen der bezüglichen Lösungen »im Vacuum über Schwefelsäure bei Gegenwart von Aetzkalk« dargestellt.

Der *Methyl*äther des *Morphins*, welcher nach Grimaux identisch mit *Codeïn* sein soll, ist von O. Hesse [6]) mittelst Morphinkalium schon vor längerer Zeit dargestellt worden. Verf. fand indessen, dass diese beiden Substanzen ganz verschiedene Eigenschaften besitzen.

β-Methylmorphinchlorhydrat	*Codeïnehlorhydrat*
Krystallwasser: $2H^2O$; entweicht bei 100°.	Von 2 Mol. Krystallwasser entweicht bei 100° nur $^1/_2H^2O$, der Rest erst bei 120°.
Lange, seidenartige Nadeln. Löst sich in 10,8 Th. H^2O von 18° C.	Kurze, weisse Prismen. Löslich in 23,8 Th. H^2O von 18° C.

1) Arch. Pharm. [3] **19**, 87.
2) Arch. Pharm. [2] **98**, II 154.
3) Berl. Ber. **14**, 1122; nach Pharm. Centralh. **9**, 97; **10**, 105.
4) Arch. Pharm. [3] **18**, 375; nach Répert. de Pharm. Nr. 2, 1881, pag. 67.
5) Arch. Pharm. [3] **19**, 311; nach Pharm. Journ. and. Transact.
6) Berl. Ber. **14**, 2249; nach Pharm. Journ. trans. 1881 Nr. 582.

β-Methylmorphinchlorhydrat	*Codeïnchlorhydrat*
Die Lösung wird durch Alkali anfangs milchig getrübt, worauf ein öliger oder amorph bleibender Niederschlag entsteht.	Aus der durch Alkali milchig getrübten Lösung scheiden sich sofort Krystalle von Codeïn aus.

Ein nach Grimaux's Angaben mit Hülfevon Morphinnatrium dargestelltes Methylmorphinchlorhydrat konnte Verf. durch fractionirte Krystallisation in Krystalle des obigen β-Methylmorphinchlorhydrats und solche einer schwerer löslichen, als *α-Methylmorphinchlorhydrat* bezeichneten Verbindung zerlegen. Die α-Verbindung unterscheidet sich nur durch ein geringeres Rotationsvermögen ($[\alpha]_D = -104{,}8^0$) von dem betreffenden Salze des natürlichen Codeïns ($[\alpha]_D = -108{,}1^0$). H. hält diesen Unterschied für ausreichend, um beide Körper für verschieden zu erklären.

Morphin liefert bei der trocknen Destillation über Zinkstaub neben Pyrrol, Aminbasen (Trimethylamin) Ammoniak, Pyridin und Chinolin (?) als Hauptproduct *Phenanthren* (Schmp. 98—99°; Chinon [1]) vom Schmp. 189—191°; Diphensäure vom Schmp. 223°) und eine ölige Base, welche wahrscheinlich *Phenanthrenchinolin* ist. Eine eingehendere Untersuchung der Base wurde noch nicht vorgenommen. E. v. Gerichten und Hugo Schrötter [2]).

Fügt man zu einer Lösung von *Morphin* in Eisessig einige Tropfen Methylenacetochlorhydrin und versetzt dann mit einem Ueberschuss von H^2SO^4, so färbt sich die Flüssigkeit augenblicklich rosa und nimmt nach einigen Minuten die Färbung einer conc. $KMnO^4$-Lösung an. Durch Wasserzusatz verschwindet die Färbung schliesslich. Lässt man das Reactionsgemisch erst 24 Stunden stehen und verdünnt dann mit H^2O, so wird auf Zusatz von NH^3 eine gelbe, amorphe Base gefällt, welche in Alkohol leicht, in Aether schwer und in Benzol nicht löslich ist; sie gibt mit conc. H^2SO^4 augenblicklich jene tief violette Färbung. Die Base hat die Zusammensetzung: $CH^2(C^{17}H^{18}NO^3)^2$. Die Codeïne (d. s. die Morphinäther) mit gesättigten Alkylen verhalten sich gerade wie das Morphin selbst und liefern ähnliche neue Basen. Der Vorgang ist ganz analog der von Baeyer aufgefundenen Reaction zwischen Aldehyden und aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Phenolen bei Gegenwart von H^2SO^4; z. B. $C^6H^6 + CH^2O = H^2O + CH^2(C^6H^5)^2$ [3]).

Ueber einige Farbreactionen des *Codeïns, Morphins* und *Atropins*. Diosc. Vitali [4]).

1) Offenbar nicht ganz rein.
2) Ann. Ch. **210,** 396.
3) Siehe Grimaux, Codeïne, p. 481.
4) Berl. Ber. **14,** 1593; nach L'Orosi 1881, 152.

Zur Kenntniss des *Codeïns*. E. v. Gerichten [1]). (Vgl. pag. 372.) Durch Erhitzen von 1 Mol. Morphin mit 1 Mol. NaOH und 2 Mol. CH^3J erhielt E. Grimaux [2]) *Côdeïnjodmethylat*, welches mit dem aus Codeïn und CH^3J erhaltenen Producte *identisch* ist. Nimmt man auf 1 Mol. Morphin nur 1 Mol. CH^3J, so erhält man trotzdem nur 10 °/o der theoretischen Ausbeute an *Codeïnjodhydrat*, während hauptsächlich Codeïnjodmethylat (neben unverändertem Morphin) entsteht. Das *synthetische Codeïn* stimmt in allen Eigenschaften mit dem *natürlichen* überein [Schmp. 153°; gleiche Krystallform, $[\alpha]_D = -130{,}34°$ (statt $-133{,}18°$), u. s. w.]. Auf analoge Weise erhält man das *Aethylmorphin*, $C^{19}H^{23}NO^3$; glänzende, harte Blättchen; löslich in ca 40 Th. kochenden Wassers; Schmp. 83°; die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten glasig. Die Base wird durch fixe Alkalien, aber nicht durch NH^3 aus ihren Salzen gefällt. — Das Morphin enthält also in der That ein Hydroxyl, und das Codeïn ist der Methyläther des Morphins. Verf. schlägt deshalb für diese ganze Gruppe homologer Basen den Namen *Codeïne* vor und bezeichnet den Methyläther als *Codomethylin*, den Aethyläther als *Codäthylin* u. s. w. — Die übrigen Aether lassen sich auf ganz dieselbe Weise mittelst der entspreehenden Haloïdalkyle darstellen; Verf. hat bis jetzt Jodpropyl, Jodallyl, Epichlorhydrin und Aethylenbromid auf Morphinnatrium reagiren lassen; untersucht wurde indessen nur der Aethylenäther, das »*Dicodäthin*«. Die Base wird anfangs harzig erhalten, krystallisirt aber aus Weingeist in kleinen, weissen Nadeln, welche sich oberhalb 200° ohne zu schmelzen zersetzen und schwärzen. Beim Versetzen mit 20° warmer, $FeCl^3$-haltiger H^2SO^4 tritt wie beim Codeïn selbst eine blaue Färbung auf. Zusammensetzung: $C^{36}H^{40}N^2O^6$. Chlorhydrat: farblose, harte, leicht lösliche Prismen. *Acetyloxycodeïn* (aus Morphinnatrium und Methylenacetochlorhydrin erhalten) wird aus saurer Lösung weder durch fixe Alkalien noch durch NH^3, wohl aber durch Soda als gummiartige Masse gefällt, welche sich beim Kochen mit H^2O in Morphin, Formaldehyd und Essigsäure zersetzt und mit conc. H^2SO^4 sich tief purpurroth färbt. — Die Untersuchung des *Codamylins* ist noch nicht abgeschlossen.

Behandelt man Codeïnjodmethylat mit feuchtem Silberoxyd, so erhält man nicht das Ammoniumhydroxyd, sondern dieses geht beim Abdampfen auf dem Wasserbade in eine tertiäre, krystallisirbare Base, das *Methocodeïn*, $C^{18}H^{20}NO^2 \cdot OCH^3(+ H^2O?)$, über.

---

1) Ann. Ch. **210**, 105. 2) Compt. rend. **92**, 1140; 1228; **93**, 67.

Die Verbindung ist in H^2O wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich und bildet glänzende Nadeln vom Schmp. 118,5°; sie wird sowohl durch fixe Alkalien als auch durch NH^3 aus ihren Salzen gefällt und färbt sich mit conc. H^2SO^4 braun, welche Färbung auf Zusatz einiger Tropfen H^2O in intensiv blauviolett, bei weiterem H^2O-Zusatz in hellroth übergeht und schliesslich ganz verschwindet. Auch beim Kochen des Codeïnjodmethylats mit Kalilauge entsteht Methocodeïn. — *Codäthylinjodmethylat* (kleine, wasserhaltige Nadeln oder harte, voluminöse, wasserfreie Krystalle) liefert in ganz ähnlicher Weise eine bei 132° schmelzende, krystallisirende tertiäre Base, welche mit H^2SO^4 die characteristische Farbreaction zeigt und wohl *Methocodäthylin* ist. — Das Methocodeïn ist ein vomitives Narkoticum, während das isomere Codäthylin convulsivisch wirkt. E. Grimaux [1]).

Das *Acetoxycodeïn*, welches bereits die Elemente des Formaldehyds enthält, gibt schon mit H^2SO^4 allein die characteristische Reaction. — Die Codeïne mit ungesättigten Alkylen z. B. *Codallylin* (eine gummiartige amorphe Base) liefern mit conc. H^2SO^4 und Formaldehyd keine violettgefärbte Lösung; Codallylin z. B. färbt sich mit H^2SO^4 allein roth, ebenso das *Thebaïn*, welches seiner Zusammensetzung nach ebenfalls ein Allyläther des Morphins zu sein scheint. E. Grimaux [2]).

WEITERE ALKALOÏDE.

Ueber Farbenreaction der *Alkaloïde*, sowie einiger anderer Körper, stellte Hamlin [3]) Versuche an, um das Verhalten dieser Substanzen gegen conc. H^2SO^4 und die nachfolgende Wirkung oxydirender Agentien ($K^2Cr^2O^7$ und $CaOCl^2$) zu ermitteln.

Ein von Maurice Robin [4]) angegebenes Verfahren die gebräuchlichsten Alkaloïde und deren Salze zu erkennen beruht auf der Anwendung von Zucker und conc. H^2SO^4, mit welchen beiden Reagentien die betreffenden Alkaloïde characteristische Färbungen liefern. (Diese Reaction ist übrigens schon im Jahr 1872 von R. Schneider [5]) beschrieben worden. Mittheilung von C. Leuken-Süchteln [6]).)

1) Compt. rend. **93**, 591.
2) Compt. rend. **93**, 217.
3) Arch. Pharm. [3] **19**, 219; nach Amer. J. of Pharm. [4] **9**, 283.
4) Arch. Pharm. [3] **18**, 385; **19**, 219; nach L'Union pharm. **22**, 107; Amer. J. of Pharm. [4] **9**, 283.
5) Pogg. Ann. **9**, vergl. Arch. Pharm. [3] **2**, 551.
6) Arch. Ph. [3] **18**, 473.

Viele *Alkaloïde* geben bei der Behandlung mit $ZnCl^2$ characteristische Farbreactionen. Ed. Czumpelitz[1]).

Ueber *Alkaloïdnitroprusside* berichtet E. G. Davy[2]). Verf. stellte neutrale und saure Salze dar; das *Strychnin-*, *Brucin-* und *Chinin*salz sind sehr schwer, die übrigen meist leicht löslich in Wasser.

Giftige *Alkaloïde* und *Amyloïdkörper* aus faulendem *Eiweiss*. F. Selmi[3]). Nicht zum Auszug geeignet.

Die *Aconitumalkaloïde* lassen sich nach Angaben von A. Wright[4]) aus den Blättern von Aconitum Napellus auf dieselbe Weise isoliren wie aus den Wurzeln. Die Totalausbeute ist indessen geringer; ebenso bildet das krystallisirbare (eigentliche) *Aconitin* nur den kleineren Theil des unkrystallisirbaren Gemisches von Alkaloïden. — In einer zweiten, ausführlicheren Abhandlung[5]) gibt A. W. eine Characteristik der Alkaloïde aus den verschiedenen Aconitum-Species. *Aconitin*, $C^{26}H^{35}NO^{7}\left\{\begin{matrix}(OH)^3\\ C^7H^5O^2\end{matrix}\right.$, (aus Aconitum Napellus) schmilzt bei 183—184° und liefert bei der Behandlung mit alkoholischem Kali Benzoësäure. *Pseudaconitin*, $C^{27}H^{37}NO^{5}\left\{\begin{matrix}(OH)^3\\ C^9H^9O^4\end{matrix}\right.$, (aus Aconitum ferox) besitzt den Schmp. 104—105° und wird durch alkoholisches Kali unter Abspaltung von Veratrumsäure (Dimethylprotocatechusäure) verseift. *Japaconitin*, $C^{66}H^{88}N^2O^{21}$ (aus einer japanischen Aconitumart) ist dem Aconitin sehr ähnlich.

Ueber Darstellung und chemische Constitution des englischen und deutschen *Aconitins*. Alfred Schneider[6]). Auf diese mehr pharmaceutische Ziele verfolgende Abhandlung muss verwiesen werden, da sich der Inhalt nicht in wenigen Worten wiedergeben lässt.

Die natürlich vorkommenden, mydriatisch wirkenden *Alkaloïde*. A. Ladenburg[7]). Ausführliche Abhandlung über *Atropin* (syn. *Daturin*), *Hyoscyamin* (syn. *Duboisin*) und *Hyoscin*[8]).

Ueber *Atropin* veröffentlichen Regnauld und Valmont[9]) eine inhaltreiche, pharmacologische Abhandlung. Verff. fanden in

---

1) Arch. Pharm. [3] **19**, 63; nach Pharm. Post **14**, 47.
2) Monit. scient. [3] **11**, 585.
3) Gazz. ch. it. **11**, 254.
4) Arch. Pharm. [3] **18**, 234; nach Pharm. Journ. and Transact. [3] Nr. 533, 217.
5) Arch. Pharm. [3] **18**, 471; nach Pharm. Journ. and Trans. [3] Nr. 523, 2.
6) Arch. Pharm. [3] **19**, 327.
7) Ann. Ch. **206**, 274.
8) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 513—517.
9) Arch. Pharm. [3] **19**, 312; nach Journ. de Pharm. et de Chin. [5] **4**, 5.

Uebereinstimmung mit Ladenburg, dass in dem officinellen Präparat 2 isomere, mit den gleichen therapeutischen Eigenschaften ausgestattete Alkaloïde vorhanden seien, welche Sie als Atropin und Atropidin (Hyoscyamin nach Ladenburg) zu bezeichnen vorschlagen.

Lässt man die Lösung einer kleinen Menge *Atropins (Daturins)* in einigen Tropfen rauchender HNO^3 auf dem Wasserbad eintrocknen und versetzt den erkalteten Rückstand mit etwas alkoholischem Kali, so tritt sofort eine characteristische, violette, bald in roth übergehende Färbung auf. D. Vitali [1]).

Der Antagonismus von *Atropin* gegen *Morphin* wird von Knapstein [2]) auf Grund zahlreicher Versuche bestritten.

E. Schmidt [3]) bringt weitere Beweise für die Identität des *Atropins* und *Daturins* [4]). Nach O. Lüdeck's Messungen krystallisiren die Platindoppelsalze beider Alkaloïde in denselben *monoklinen* Formen. Das *Hyoscyamin*platinchlorid krystallisirt *triklin*, die Krystalle zeigen einige Aehnlichkeit mit den beiden andern Doppelsalzen. In Uebereinstimmung mit den Beobachtungen Ladenburg's [5]) fand Verf. weiter, dass in der Wurzel von Atropa Belladonna und in den Samen von Datura stramonium neben Atropin (Daturin) auch *Hyoscyamin* vorhanden ist.

P. N. Arata [6]) hält, sich nur auf die bis jetzt bekannten Thatsachen stützend und ohne neue Versuche angestellt zu haben, *Païtin* und *Aspidospermin* für *verschiedene* Körper.

Ad. Claus und R. Röhre [7]) haben durch Einwirkung von N^2O^3 (aus As^2O^3) auf *Brucin* [8]) in alkoholischer Lösung neben Brucinnitrat *Dinitrobrucin* in Form eines schweren, körnigen, prachtvoll blutrothen Niederschlages erhalten. Man erhält den Körper auch, wenn man in eine kochende alkoholische Brucinlösung vorsichtig HNO^3 eintropfen lässt; überschüssige HNO^3 und vor allem die Gegenwart von H^2O ist zu vermeiden. Die reine trockne Verbindung ist ein amorphes sammtglänzendes, zinnoberrothes Pulver von der Zusammensetzung $C^{23}H^{24}(NO^2)^2N^2O^4$; es ist in H^2O und Säuren leicht, in Alkohol kaum und in Aether gar nicht löslich. Das *Chloroplatinat* bildet ein rein gelbes, in trocknem Zustande

1) Arch. Pharm. [3] **18**, 307; nach L'Orosi 1880, Nr. 8.
2) Pharm. Z. Russl. **20**, 608.
3) Berl. Ber. **14**, 154.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 515.
5) Jahresber. f. r Ch. 1880, 513 ff.
6) Gazz. ch. it. **11**, 246.
7) Berl. Ber. **14**, 765.
8) Den Schmp. des reinen, bei 105° getrockneten Brucins geben Verf. zu 178° an.

haltbares Pulver. — Trotz vieler Versuche konnten Verff. keine neuen definirbaren Producte aus dem Dinitrobrucin erhalten; bei den meisten Versuchen resultiren mitunter schöne Farbreactionen gebende Schmieren. Beim Erhitzen mit conc. HNO^3 liefert das Dinitrobrucin CO^2, $C^2O^4H^2$, Methylnitrit und *Kakotelin*. Bei der Reduction lieferte das Dinitrobrucin sowohl, als auch das Kakotelin leicht Amidoderivate, welche indessen ungemein leicht oxydirbar sind. — Gegen CrO^3 ist das Brucin sehr beständig, selbst beim Erhitzen mit wässrigrer CrO^3 auf 150° findet keine Oxydation statt. — Die Halogenalkylverbindungen des Brucins werden beim Kochen mit Kalilauge leicht zersetzt; definirbare, einheitliche Producte konnten Verf. aber auch hierbei nicht erhalten.

W. A. Shenstone[1]) stellte *Brucin* aus Nux vomica nach einem neuen, ausführlich beschriebenen Verfahren dar. Verf. fand Seine Vermuthung, dass das nach dem herkömmlichen Verfahren dargestellte Alkaloïd eine Zersetzung (Verseifung) erlitten haben könne[2]), nicht bestätigt; Er erhielt nur eine bessere Ausbeute (2¼ % gegenüber 1½ % nach dem alten Verfahren), im übrigen war aber das Alkaloïd von dem Handelsproduct nicht verschieden. Schützenberger's *Igasurin* ist nichts als unreines Brucin. — Beim Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge auf 100° nimmt Brucin die Elemente von 1 Mol. H^2O auf und liefert eine krystallisirte Base, $C^{23}H^{28}N^2O^5$, welche von Brucin verschieden ist und bei der Behandlung mit conc. H^2SO^4 in dieses Alkaloïd zurückverwandelt zu werden scheint.

Antiseptische Eigenschaften der *Strychnin-* und *Brucin*salze. Carlo Naresi[3]).

Emil Fischer[4]) theilt die Resultate Seiner Untersuchungen über das *Caffeïn* mit. Wird das durch Einwirkung von Brom auf Caffeïn entstehende *Bromcaffeïn*, $C^8H^9BrN^4O^2$ (Schmp. 206°; unzersetzt sublimirbar) mit alkoholischem NH^3 auf 130° erwärmt, so entsteht *Amidocaffeïn*, $C^8H^9N^4O^2$ NH^2 (feine, unzersetzt schmelzende und destillirende Krystalle). Beim Kochen von Bromcaffeïn mit alkoholischem Kali entsteht das farblose, krystallisirende *Aethoxycaffeïn* (Schmp. 140°), welches beim Erwärmen mit Salzsäure in *Hydroxycaffeïn* (feine Nadeln; schwerlöslich in H^2O; Schmp. ca 350°) übergeht. Das Hydroxycaffeïn ist in Alkalien leicht löslich und

1) Ch. Soc. J. 1881, 453.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 525.
3) Arch. Pharm. [3] **19**, 133; nach New remedies **9**, 303.
4) Berl. Ber. **14**, 637.

gegen oxydirende Agentien sehr unbeständig; mit absolut trocknem Brom bildet es das sehr unbeständige Additionsproduct $C^8H^9N^4O^2$ OH Br^2, welches durch Alkohol unter Bildung von *Diäthoxyhydroxycaffeïn*, $C^8H^9N^4O^2$ OH $(OC^2H^5)^2$, zersetzt wird. Dieser Körper bildet schöne Prismen, ist in heissem Alkohol leicht löslich und schmilzt unter Zersetzung bei 195—205°. Aehnlich wird das bei 178—179° schmelzende *Dimethoxyhydroxycaffeïn* erhalten. Beide Verbindungen werden beim Erwärmen mit Salzsäure leicht zersetzt, wobei in beiden Fällen neben Alkohol und Methylamin *Apocaffeïn*, $C^7H^7N^3O^5$, entsteht: $C^8H^9N^4O^2$ OH $(OC^2H^5)^2 + 2H^2O = CH^3NH^2 + C^2H^6O + C^7H^7N^3O^5$. Das Apocaffeïn krystallisirt aus Wasser in farblosen, derben Prismen, schmilzt bei 147—148° und ist in heissem H^2O, C^2H^6O und $CHCl^3$ leicht löslich. Durch starke Basen erleidet die Verbindung eine tiefeingreifende Zersetzung. Versetzt man die kalte, wässrige Lösung des Apocaffeïns mit überschüssigem Barytwasser, so fällt $BaCO^3$ aus und in Lösung befindet sich ein leicht lösliches, stickstoffhaltiges Barytsalz, welches beim Kochen vollständig unter Freiwerden von NH^3 und CH^3NH^2 zersetzt wird. Auch beim Kochen mit reinem Wasser spaltet sich das Apocaffeïn; es entweicht CO^2 und aus der concentrirten Mutterlauge krystallisirt in der Kälte *Hypocaffeïn*, $C^6H^7N^3O^3$ (farblose Krystalle; Schmp. 181°; unzersetzt flüchtig). Rauchende HNO^3 und $HMnO^4$ greifen diese Verbindung selbst beim Kochen nicht an; starke Basen aber verändern sie leicht. Beim Kochen mit Barytwasser entsteht neben CO^2, NH^3 und CH^3NH^2 ein stickstofffreies Barytsalz, welches höchstwahrscheinlich *mesoxalsaurer* Baryt ist. $C^6H^7N^3O^3 + 4H^2O = C^3H^2O^5 + CO^2 + 2CH^3NH^2 + NH^3$. — *Bromtheobromin*, $C^7H^7N^4O^2Br$, schmilzt unter geringer Zersetzung bei ca 310° und sublimirt theilweise unzersetzt. Das Kalisalz des Bromtheobromins ist in Alkohol fast unlöslich und wird beim Kochen mit alkoholischem Kali viel schwerer angegriffen als das Bromcaffeïn. (Diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen.) Nach weiteren Mittheilungen E. F.'s [1]) erzielt man gute Ausbeuten (30 % des angewandten Hydroxycaffeïns) an *Hypocaffeïn*, wenn man die Umwandlung des Hydroxycaffeïns in den Diäthyläther mittelst Brom und Alkohol in *einer* Operation ausführt. 10 Th. Hydroxycaffeïn werden in 50 Th. absolutem Alkohol suspendirt und unter guter Kühlung mit 12 bis 15 Th. Br versetzt, worauf die Masse zu einem dicken Brei des Aethers erstarrt. Durch Erwärmen mit HCl wird der Aether in

1) Berl. Ber. 14, 1905.

Apocaffeïn und letzteres durch Kochen mit H^2O in Hypocaffeïn übergeführt. — Die Spaltung des Hypocaffeïns durch Barytwasser verläuft in 2 Phasen: unter CO^2-Entwicklung bildet sich zunächst *Caffolin* ($C^6H^7N^3O^3 + H^2O = C^5H^9N^3O^2 + CO^2$) und diese Verbindung liefert dann die weiteren, oben erwähnten Zersetzungsproducte. Das *Caffolin*, $C^5H^9N^3O^2$, wird auch schon durch Erhitzen mit H^2O auf 150° gebildet; am leichtesten entsteht es durch Einwirkung von basisch essigsaurem Blei. Der Körper krystallisirt aus warmem Wasser in weissen Prismen, schmilzt bei 194—196° und verkohlt bei stärkerem Erhitzen. Gegen Säuren ist die Verbindung sehr unbeständig. Durch concentrirte JH-Säure (unter Zusatz von Jodphosphonium) wird das Caffolin reducirt; es entsteht neben einem noch nicht isolirten Product *Monomethylharnstoff*. $K^2Cr^2O^7 + H^2SO^4$ oxydiren das Caffolin zu *Cholestrophan* (siehe auch pag. 241). — *Caffursäure*, $C^6H^9N^3O^4$, entsteht als Nebenproduct bei der Darstellung des Hypocaffeïns und findet sich in der betreffenden Mutterlauge; sie bildet prächtige, glänzende schiefe Tafeln (aus heissem Alkohol krystallisirend), welche an der Luft verwittern und undurchsichtig werden. Schmp. 210—220° unter Zersetzung. Schwache Säure; das Ba-salz wird schon durch CO^2 zersetzt. Silbersalz, $C^6H^8N^3O^4Ag$: farblose, lichtbeständige Tafeln. JH führt die freie Säure in *Hydrocaffursäure*, $C^6H^9N^3O^3$ (farblose Nadeln), über. $K^2Cr^2O^7 + H^2SO^4$ oxydiren die Caffursäure *nicht* zu Cholestrophan, sondern es entsteht eine andere (nicht näher untersuchte) Verbindung. Mit basisch essigsaurem Blei behandelt zerfällt die Caffursäure in *Mesoxalsäure*, *Methylamin* und *Monomethylharnstoff* nach der Gleichung: $C^6H^9N^3O^4 + 3H^2O = C^3H^4O^6 + CH^5N + C^2H^6N^2O$. — Bei vorsichtiger *Oxydation des Caffeïns* mit HCl + $KClO^3$ zerfällt dasselbe glatt in *Dimethylalloxan* und *Monomethylharnstoff*; bei weiterer Einwirkung entstehen durch secundäre Reaction die bereits von Rochleder [1]) erhaltenen Producte: Amalinsäure (Tetramethylalloxantin) Chlorcyan und Methylamin. Um die drei oben erwähnten Producte zu isoliren, leitet man in die durch SO^2 von Cl befreite Lösung H^2S ein, wobei sich die aus dem Dimethylalloxan entstandene *Amalinsäure* (mit S gemengt) ausscheidet. Aus der durch Umkrystallisiren aus viel H^2O gereinigten Amalinsäure wird durch vorsichtige Oxydation mit HNO^3 das *Dimethylalloxan* in Form eines nicht erstarrenden Syrups regenerirt. Der Monomethylharnstoff und das Methylamin befinden sich in der

1) Ann. Ch. 71, 9.

mit H^2S behandelten Lösung und können daraus leicht gewonnen werden. — Versuche die Dimethylharnsäure [1]) durch weitere Methylirung in Hydroxycaffeïn überzuführen hatten keinen Erfolg. — Auf Grund des bis jetzt vorliegenden thatsächlichen Materials schreibt E. F. dem Caffeïn die folgende *Constitutions*formel zu:

```
CH³-N--CH CH³
    |   ||  |
   CO  C--N
    |   |    >CO·
CH³-N--C==N
```

Ernst Schmidt [2]) berichtet über Seine in Gemeinschaft mit H. Biedermann und H. Pressler ausgeführten Untersuchungen des *Caffeïns* und *Caffeïdins.* Verf. gibt meist nur Andeutungen über das Ziel und den allgemeinen Verlauf der betreffenden Reactionen. Genauer beschrieben wird eine Reihe von Caffeïn- und Caffeïdinsalzen. a) *Caffeïn*salze: Chlorhydrat: $C^8H^{10}N^4O^2 \cdot HCl$ + $2H^2O$; prismatische Krystalle. — Bromhydrat: + $2H^2O$. — Jodhydrate: $C^8H^{10}N^4O^2 \cdot HJ$ und $C^8H^{10}N^4O^2 \cdot 2HJ$; beide sind leicht zersetzlich. — Nitrat + H^2O: dicke Nadeln. — Sulfat: wasserfreie, glänzende Nadeln. — Chloroaurat: $C^8H^{10}N^4O^2 \cdot HCl \cdot AuCl^3$ und Chloroplatinat: $(C^8H^{10}N^4O^2 \cdot HCl)^2PtCl^4$. — Acetat: $C^8H^{10}N^4O^2 \cdot 2C^2H^4O^2$; Nadeln, welche schon beim Liegen an der Luft Essigsäure verlieren. — Normalbuttersaures Caffeïn: $C^8H^{10}N^4O^2 \cdot C^4H^8O^2$; kurze weisse, zu Büscheln vereinigte Nadeln. — Isovaleriansaures Caffeïn: $C^8H^{10}N^4O^2 \cdot C^5H^{10}O^2$; farblose, fettglänzende Nadeln. Das Caffeïn ist eine einsäurige Base. — b) *Caffeïdin*salze. Das Caffeïdin wurde nach Strecker's Vorgang durch Kochen von Caffeïn (1 Th.) mit Barythydrat (10 Th. kryst. $Ba(OH)^2$) erhalten. Es ist ebenfalls eine einsäurige Basis. Beschrieben werden das Sulfat, Chlorhydrat und Chloroplatinat; letzteres bildet grosse, orangegelbe Nadeln mit 2 oder 4 aq. Feuchtes AgO zersetzt Caffeïdinsulfat schon in der Kälte unter Abscheidung von Ag und Bildung von Ammoniak- und Methylaminsalzen. Ebenso wirkt HNO^3 beim Kochen zersetzend auf Caffeïdinsulfat ein. Mit Jodäthyl verbindet sich das Caffeïdin leich zu *Aethylcaffeïdinjodhydrat;* die daraus erhaltene freie Base verbindet sich nochmals mit Jodäthyl.

Caffeïncitrat soll nach J. U. Lloyd [3]) ein krystallines, körniges Pulver bilden, welches durch Lösungsmittel sehr leicht zersetzt wird.

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 273.
2) Berl. Ber. **14,** 813.
3) Berl. Ber. **14,** 851; nach. Pharm. Journ. trans. 1881, 693; s. auch Arch. Pharm. [3] **18,** 458.

V. Truphéme [1]) beschreibt die Darstellung und Eigenschaften des *Cocaïns* (farblose Krystalle).

Eine ausführliche Abhandlung über die Darstellung und die Constitution des *Colchicins* und des *Colchiceïns* hat Johann Hertel [2]) veröffentlicht. Verf. prüfte die seither bekannten Darstellungsmethoden des Colchicins und empfiehlt folgende Modification des Verfahrens von Eberbach: Der alkoholische Auszug der unzerkleinerten Colchicumsamen wird mit Magnesia digerirt, der Alkohol im Vacuum abgedampft und der Rückstand mit H^2O versetzt. Nach Entfernung der hierdurch ausgeschiedenen Oele entzieht man der wässrigen Lösung durch Ausschütteln mit $CHCl^3$ das Alkaloïd. Nach dem Verdunsten des $CHCl^3$ und Trocknen bei 80—100° hinterbleibt das Alkaloïd als spröde Masse, welche durch Auflösen in H^2O, Filtriren und Verdunsten der Lösung von einem braunen, harzigen Farbstoff (dem *α-Colchicoresin)* befreit werden kann (Ausbeute ca 0,4 %). — Das Colchicin, $C^{17}H^{23}NO^6$, ist amorph, schmilzt bei 145° und verbindet sich nicht mit Jodäthyl. Mit $FeCl^3$ gibt es eine grüne Färbung. Beim Erwärmen mit HCl auf 100° entsteht *Colchiceïn*, $C^{17}H^{21}NO^6 + 2H^2O$ (weisse, in H^2O schwer lösliche Krystalle; Schmp. 150°; $[\alpha]_D = -31{,}6°$), *β-Colchicoresin*, $C^{34}H^{39}NO^{10}$ (amorph, unlöslich in H^2O; Schmp. 90°; in Alkalien, $CHCl^3$ und CS^2 mit brauner Farbe löslich) und ein in H^2O leicht lösliches Product, welches in den Mutterlaugen vom Colchiceïn sich findet. Die verschiedenen Reactionen des Colchicins und seiner Zersetzungsproducte sind in einer Tabelle übersichtlich zusammengestellt. — Das Colchicin hat, besonders bei Zutritt von Luft, grosse Neigung in α- und schliesslich in β-Colchicoresin überzugehen. Nimmt man deshalb die Erwärmung von Colchicin mit HCl (s. oben) in zugeschmolzenen Röhren vor, so entsteht gar kein β-Colchicoresin sondern nur Colchiceïn (94,4 %). Die Spaltungsproducte des Colchicins sind übrigens fast ebenso giftig wie das letztere selbst.

J. Schorm [3]) beschreibt zwei Verfahren zur Gewinnung von *Coniin*, sowie die Darstellung einiger Salze desselben. Das eine (ein reineres Product liefernde) Verfahren besteht darin, die gemahlenen Schierlingssamen im Vacuumextracteur mit verdünnter Essigsäure zu erschöpfen und das Extract im Vacuum bis zur Syrupdicke zu concentriren. Durch Behandlung mit Magnesia und

---

1) Arch. Pharm. [3] 18, 384; nach Bull. commerc. de l'Union pharm. 1881, 89.

2) Pharm. Z. Russl. 20, 245; 263; 281; 299; 317.

3) Berl. Ber. 14, 1765.

Ausschütteln mit Aether erhält man das freie Alkaloïd, welches nach dem Trocknen durch Potasche durch Rectification gereinigt wird. Bezüglich des zweiten Verfahrens, welches darauf beruht das Rohconiin aus dem Samen mit H^2O-Dämpfen abzudestilliren, vergl. die Abhandlung. Das reine Coniin bildet ein am Licht farblos bleibendes Oel vom spez. Gew. 0,886 und vom Sdp. 168—169°; es nimmt ¼ seines Gewichts H^2O auf und löst sich in 90 Th. H^2O. Die bis jetzt dargestellten Salze des Coniins sind lichtbeständig und nicht zerfliesslich. Bromhydrat, $C^8H^{15}N \cdot HBr$, rhombische, glasglänzende Krystalle. Jodhydrat, $C^8H^{15}N \cdot HJ$: grosse, flache, monokline Säulen. Saures Tartrat, $C^8H^{15}N \cdot C^4H^6O^6 + 2H^2O$: grosse, rhombische Krystalle. Neutrales Oxalat, $(C^8H^{15}N)^2 \cdot C^2O^4H^2$: warzenförmige Krystalle. — Weitere Salze wurden dargestellt, aber noch nicht analysirt (Krystallmessungen von Zepharovich).

Ueber eine Vergiftung durch *Delphinin* (resp. die Samen von Delphinium staphisagria). Bernou [1]).

Krystallisirtes *Duboïsin* wurde von Duquesnel [2]) dargestellt. Farblose, feine radialgruppirte Nadeln.

Guanin ist in concentrirtem NH^3 schwer löslich und krystallisirt aus dieser Lösung bei freiwilligem Verdunsten des NH^3 in rhombischen (?) Tafeln und Nadeln. E. Drechsel [3]).

Hyoscinjodhydrat besitzt nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $C^{17}H^{23}NO^3 \cdot HJ + \frac{1}{2}H^2O$ und krystallisirt aus H^2O in derben, meist gelblichen, monoklin-hemimorphen Prismen. Ganz analoge Zusammensetzung besitzt das leicht lösliche, in rhombischen, sphenoïdisch-hemiëdrischen Prismen krystallisirende *Bromhydrat* nach dem Trocknen im Vacuum. Die Formel des lufttrocknen Salzes ist $C^{17}H^{23}NO^3 \cdot HBr + 3\frac{1}{2}H^2O$. (Krystallmessung von Fock.) A. Ladenburg [4]).

Nach Georg Baumert [5]) besitzt das *Lupinin* (aus Lupinus luteus) die Zusammensetzung $C^{21}H^{40}N^2O^2$. Das Alkaloïd bildet weisse, rhombische Krystalle, schmilzt bei 67—68° und siedet unzersetzt bei 255—257° (im H-Strom); es ist eine zweisäurige Base. Chlorhydrat: grosse, wasserfreie, glashelle, rhombische Krystalle. Chloroplatinat (+ $1H^2O$): monoklin. Chloraurat: wasserfrei; nadelförmige, zu federähnlichen Gebilden vereinigte Krystalle. Neutrales Sulfat: wasserfrei; rhombisch (?). Nitrat: rhombisch. Pikrat: in

1) Arch. Pharm. [3] **19**, 369.
2) Arch. Pharm. [3] **18**, 310; nach Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **3**, 39.
3) J. pr. Ch. [2] **24**, 44.
4) Berl. Ber. **14**, 1870.
5) Berl. Ber. **14**, 1150; 1321; 1880; 1882.

H^2O schwerlösliche Nadeln. — Mit C^2H^5J verbindet sich die freie Base zu *Aethyllupininammoniumjodid*, $C^{21}H^{40}N^2O^2 \cdot 2C^2H^5J$ (weisse, hexagonale Blättchen, welches bei der Behandlung mit feuchtem Ag^2O die entsprechende *Ammoniumbase* liefert. $C^{21}H^{40}N^2O^2(C^2H^5)^2Cl^2$: moosartig verzweigte, rhomboïdale Blättchen. $C^{21}H^{40}N^2O^2(C^2H^5)^2Cl^2 \cdot PtCl^4 + H^2O$: rhombische, orangerothe stark glänzende Nadeln. $C^{21}H^{40}N^2O^2(C^2H^5)^2Cl^2 \cdot 2AuCl^3$: in wässriger Lösung zersetzlich; Schmp. ca 70°. — Rauchende Salzsäure bewirkt selbst beim Erhitzen auf 150—200° keine Abspaltung von Methylgruppen aus dem Lupinin; dagegen scheint unter Wasserabspaltung eine Base der Formel $C^{21}H^{38}N^2O$ zu entstehen. Lupininchlorhydrat, mit P^2O^5 auf 175—180° erhitzt, liefert eine Base der Formel $C^{21}H^{40}N^2O^5$, welche ein gelbliches, unangenehm nach Mäusen riechendes, bei ca 215° siedendes Oel (Destillation im H-Strom) darstellt. Ihr Chloroplatinat, $C^{21}H^{40}N^2O^5 \cdot 2HCl \cdot PtCl^4$, bildet orangerothe, streifenförmig aneinander gelagerte Blätter und geht beim Umkrystallisiren in ein neues, krystallwasserhaltiges Pt-Salz über, welches in Warzen krystallisirt und von dem ursprünglichen Salz ganz verschiedene Eigenschaften besitzt.

Die Samen von Lupinus albus enthalten nach G. Campani[1]) und Ciro Betteli[2]) ein Alkaloïd. Letzterer bezeichnet dasselbe als *Lupinin* und beschreibt es als in H^2O, Aether, Benzol und Chloroform lösliche Nadeln. Es ist nicht recht ersichtlich, ob die von den Verff. dargestellten Producte identisch sind oder nicht.

Aus Lycopodium complanatum L. isolirte Karl Bödecker[3]) ein Alkaloïd, welches Er als *Lycopodin* bezeichnet. Aus einer concentrirten Lösung des Chlorhydrats durch ganz conc. Natronlauge und festes Aetzkali abgeschieden, bildet die freie Base zunächst eine fadenziehende, harzigklebrige Masse, welche sich beim Stehen unter der Flüssigkeit in lange, monokline Prismen verwandelt. Schmp. 114—115°. Zusammensetzung: $C^{32}H^{52}N^2O^3$. Leicht löslich in den gebräuchlichen Solventien. Chlorhydrat, $C^{32}H^{52}N^2O^3 \cdot 2HCl + H^2O$; eigenthümlich gestaltete monokline Krystalle. Chloroaurat, $C^{32}H^{52}N^2O^3 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl^3 + H^2O$; feine glänzende, gelbe Nädelchen.

J. Skalweit[4]) hat verschiedene Methoden der Bestimmung des Nicotins im Tabak einer kritischen Prüfung unterzogen und beschreibt ein empfehlenswerthes, neues Verfahren.

---

1) Gazz. ch. it. 11, 237.
2) Gazz. ch. it. 11, 240.
3) Ann. Ch. 208, 363.
4) Arch. Pharm. [3] 19, 36.

Ueber das spez. Gewicht des *Nicotins* und sein Verhalten gegen Wasser. J. Skalweit [1]). Das spez. Gewicht des Alkaloïds beträgt bei 15° nur 1,0111. — Mit H^2O vereinigt sich das Nicotin unter Erwärmung und Volumverminderung; das spez. Gewicht nimmt hierbei anfangs zu und später wieder ab (also ähnlich wie bei der Essigsäure).

Z. B.	Gemisch aus 100 gr Nicotin und 5 gr H^2O: Dichte	1,017.
	» » » » » 50 gr » »	1,040.
	» » » » » 70 gr » »	1,033.

Ueber die Zersetzbarkeit des *Nicotins* J. Skalweit [2]). Verf. suchte die Frage, unter welchen Bedingungen die NH^3-Bildung aus Nicotin eintritt und in wie weit dieser Umstand für die Analyse nicotinhaltiger Körper von Bedeutung ist, zu entscheiden und fand, dass die grösste Menge NH^3 sich aus Nicotin bilde, wenn dasselbe mit H^2O-Dämpfen übergetrieben werde. Die aus diesem Grunde bei Nicotinbestimmungen zu beobachtenden Vorsichtsmassregeln hat Verf. genauer angegeben. Im H-Strom kann das Alkaloïd unzersetzt destillirt werden.

Erhält man mit Selen (20 gr) versetztes *Nicotin* (100 gr) in lebhaftem Sieden, so sublimiren weisse, NH^3- und Se-haltige Krystallblätter, in den Hals des Kolbens. Diese Substanz konnte indessen ihres furchtbares Geruches wegen nicht näher untersucht werden. Man unterbricht das Kochen, sobald eine Vermehrung dieser Krystalle nicht mehr zu bemerken ist, decantirt die heisse Flüssigkeit vom Selen und destillirt sie. Die zwischen 150—300° siedenden Oele werden mit Soda versetzt und im H^2O-Dampf destillirt, wobei man die Vorlage wechselt, sobald das wässrige Destillat milchig getrübt erscheint. Aus dem zuerst übergehenden klaren H^2O, auf welchem leichte Oeltröpfchen schwimmen, lässt sich durch Ausschütteln mit Aether und Fractioniren *Hydrocollidin*, $C^8H^{13}N$, gewinnen. Gelbes, bei 205° siedendes Oel von aromatischem Geruch und brennendem Geschmack; einsäurige Basis. Chloroaurat: gelber, in heissem H^2O schmelzender und sich lösender Niederschlag. Chloroplatinat: orangegelbes, ebenfalls in heissem H^2O lösliches Präcipitat. — Aus dem milchigen wässrigen Destillate kann *Isodipyridin* [3]) isolirt werden. — Wird Nicotindampf durch zur Kirschrothgluth erhitzte Röhren geleitet, so entstehen nur kleine Mengen der niedrig siedenden Pyridinbasen, dagegen

1) Berl. Ber. 14, 1809.
2) Berl. Ber. 14, 2712; nach Repert. anal. Chem. 1881, 303.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 520.

ziemlich reichlich ein *Collidin* vom Sdp. 170°, welches sich leicht polymerisirt. Bei der Oxydation mit $KMnO^4$ liefert dieses Collidin die bei 232—233° schmelzende *Nicotinsäure*; es wird also wohl als ein *Propylpyridin* anzusprechen sein. A. Cahours und A. Etard [1]).

Bei der Darstellung von *Paraconiin* [2]) aus Butylenchlorid und alkoholischem NH^3 werden nur geringe Ausbeuten erhalten. Vortheilhafter ist es, wie Arthur Michaël [3]) mittheilt, wenn man vom Butylenbromid (aus PCl^3Br^2 und Butylaldehyd) ausgeht. Das Paraconiin wird nur schwierig reducirt; Na-Amalgam ist ohne Einwirkung Sn + HCl greifen nur schwierig an. CH^3J reagirt sehr heftig auf das Reactionsproduct; die aus dem letzteren ausgeschiedene Base verbindet sich abermals mit CH^3J. Das Paraconiin liefert demnach bei der Reduction eine secundäre Base, welche vielleicht mit *Coniin* identisch ist. — Verf. bespricht ferner noch die seither für das Coniin aufgestellten Constitutionsformeln, sowie den Verlauf der Hofmann'schen Reaction (*»Atomwanderung«*)

Peptone in saurer Lösung geben, wie die Alkaloïde selbst, nach Ch. Tanret [4]) mit den gewöhnlichen *Alkaloïdreagentien* ebenfalls Niederschläge, welche indessen in einem Ueberschuss von Pepton löslich sind. Coagulirtes Eiweiss verhält sich nach dem Lösen in Natronlauge und Neutralisiren des Alkalis gerade so wie die Peptone. Um Irrungen zu vermeiden ist es deshalb nöthig, bei Untersuchungen auf *Alkaloïde* stets diese letzteren *in Substanz* darzustellen. — Aus Pepton, welches mit Kali oder Potasche versetzt wird, lässt sich ein flüchtiges, flüssiges *Alkaloïd* isoliren, ebenso aus faulendem Pepton ein nicht flüchtiges, festes Alkaloïd. — Die von Brouardel und Boutmy angegebene Reaction auf *Ptomaïne* ist nur in seltenen Fällen sicher entscheidend; denn Verf. fand, dass die Reduction des $FeCy^6K^3$ resp. Berlinerblaubildung immer erst nach einigen Secunden erfolge und dass noch eine ganze Anzahl von Pflanzenalkaloïden sich ganz in derselben Weise verhalten z. B. kryst Ergotinin, kryst. Aconitin, Digitalin; Morphin, Eserin, flüss. Hyoscyamin; amorphes Aconitin und amorphes Ergotinin bewirken sogar augenblickliche Reduction resp. Berlinerblaubildung.

Nach Pietro Spica's [5]) Versuchen ist Ferridcyankalium als

1) Compt. rend. **92**, 1079.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 517.
3) Berl. Ber. **14**, 2105.
4) Compt. rend. **92**, 1163.
5) Gazz. ch. it. **11**, 486.

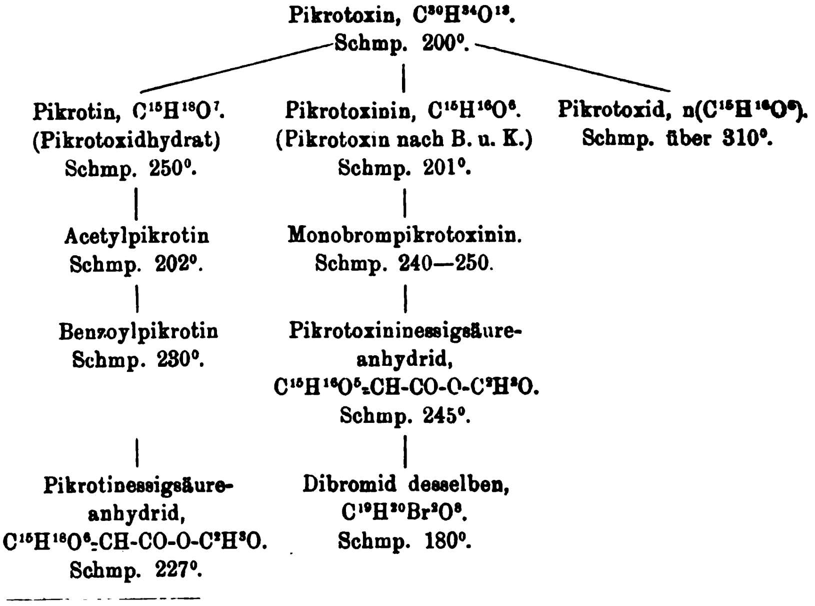
Reagens auf *Ptomaïne* (s. oben) ganz zu verwerfen. Verf. untersuchte eine ganze Reihe vegetabilischer Alkaloïde, welche alle nach kürzerer oder längerer Zeit eine Reduction des $FeCy^6K^3$ bewirkten.

A. Christensen [1]) beschreibt eine Reihe von Salzen des *Pilocarpins* und berichtet ferner über das Verhalten desselben gegen die gewöhnlichen Alkaloïdreagentien, sowie über die quantitative Bestimmung und die physiologischen Wirkungen dieses Alkaloïds.

Das *Pilocarpin* besitzt nach Chastaing [2]) die Zusammensetzung $C^{22}H^{16}N^2O^4$.

Antagonismus von *Pilocarpin* gegen *Atropin*. Purjecz [3]).

E. Paternó und A. Oglialoro [4]) betrachten das *Pikrotoxin* als einheitliche Verbindung und bezeichnen die Spaltungsproducte desselben als *Pikrotoxinin* (Pikrotoxin nach Barth und Kretschi [5])) und *Pikrotin* (vergl. auch Schmidt und Löwenhardt). Das Pikrotin halten Verff. für identisch mit Ihrem *Pikrotoxidhydrat* [6]); für das Pikrotoxin selbst stellen Sie die Formel $C^{30}H^{34}O^{13}$ auf. Das über 310° schmelzende *Pikrotoxid* [7]) ist ein Polymeres des Pikrotoxinins vom Schmp. 201°. Nach E. P. und A. O. sind folgendes die bis jetzt bekannten *Pikrotoxinderivate:*



1) Pharm. Z. Russl. **20**, 621.

2) Arch. Pharm. [3] **19**, 377; nach Repert. de Pharm. **9**, 413.

3) Arch. Pharm. [3] **19**, 157; nach Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **8**, 429.

4) Gazz. ch. it. **11**, 36.

5) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 523.

6) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 561.

7) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 399; 1877, 596.

L Barth und M. Kretschi[1]) halten auf Grund einiger neuen Versuche und nach sorgfältiger Prüfung aller bis jetzt vorliegenden Angaben an Ihrer früheren Ansicht fest, dass das sog. *Pikrotoxin* ein *Gemenge* aus zwei, im Rohmaterial in wechselnden Mengen vorhandenen Substanzen (einer giftigen und einer ungiftigen) sei. Den giftigen Körper, $C^{15}H^{16}O^{6}$, benennen Verf. mit dem alten Namen Pikrotoxin. Für den nicht giftigen, *Pikrotin* genannten Bestandtheil nehmen Sie auch jetzt noch die Formel $C^{25}H^{30}O^{12}$ an.

Entgegen der Annahme von Barth und Kretschy[2]) und in Uebereinstimmung mit der Ansicht Paternó und Oglialoro's betrachten Ernst Schmidt und Emil Löwenhardt[3]) das *Pikrotoxin* als einheitliche, wenn auch leicht zersetzliche, chemische Verbindung, und zwar 1) weil diese Substanz einen constanten Schmp. 199—200° besitzt, während Gemische aus Pikrotoxinin (s. unten) und Pikrotin bei 200—230° schmelzen; 2) weil dieselbe kein Krystallwasser enthält, während Pikrotoxinin constant mit 1 Mol. $H^{2}O$ krystallisirt und 3) weil Pikrotoxin in Berührung mit Benzol aufschwillt, während Pikrotoxinin und Pikrotin dieses Verhalten nicht zeigen. — Das Pikrotoxin, dem Verff. die Formel $C^{36}H^{40}O^{16}$ zuschreiben, wird schon durch andauerndes Kochen mit Benzol in das in diesem Lösungsmittel leicht lösliche *Pikrotoxinin* und einen darin schwer löslichen Bitterstoff, das *Pikrotin* gespalten. Das *Pikrotoxinin* (Pikrotoxin nach Barth und Kretschy) krystallisirt in scheinbar rhombischen Tafeln von der Formel $C^{15}H^{16}O^{6} + H^{2}O$, schmilzt bei 200—201° und liefert mit Brom *Monobrompikrotoxinin*, $C^{15}H^{15}BrO^{6}$. Das *Pikrotin*, $C^{21}H^{24}O^{10}$ (?), schmilzt bei 240—245°. Die Spaltung des Pikrotoxins lässt sich durch folgende Gleichung wiedergeben: $C^{36}H^{40}O^{16} = C^{15}H^{16}O^{6} + C^{21}H^{24}O^{10}$. Bezüglich der Einwirkung von Acetylchlorid, HCl und Brom auf Pikrotoxin vergl. die Abhandlung. Alle drei Reagentien bewirken meistens zunächst Spaltung des Pikrotoxins, wobei zugleich das eine oder das andere der Spaltungsproducte weiter verändert wird. HCl führt z. B. unter Umständen eine Polymerisation des Pikrotoxinins zu *Pikrotoxid* $(C^{15}H^{16}O^{6})^{n}$ herbei; Brom liefert Brompikrotoxinin und lässt das Pikrotin unverändert. — In der Kalischmelze liefert Pikrotoxin Oxalsäure, Ameisensäure und Essigsäure neben Harzen und Spuren phenolartiger Körper. — Ausser dem Pikrotoxin enthalten die Kokkelskörner noch *Cocculin*, $C^{19}H^{26}O^{10}$

1) Wien. Anz. 1881, 273; Wien. Monatsh. 2, 796.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 523.
3) Berl. Ber. 14, 817.

(feine, weisse, nur in heissem H^2O lösliche Nadeln). Verff. haben noch nicht untersucht, ob dieser Körper mit dem Anamirtin Barth's identisch ist.

Piturin, C^6H^8N oder $C^{12}H^{16}N^2$, ist dem Nicotin wohl sehr ähnlich, aber nicht damit identisch, wie Petit angab. Das Alkaloïd ist in den Piturinblättern, einem bei den Australnegern gebräuchlichen Kaumittel, enthalten und lässt sich aus denselben durch Behandlung mit verdünnter H^2SO^4 gewinnen. Es bildet ein farbloses, an der Luft sich bräunendes und leicht verflüchtigendes Oel (Sdp. ca 244°) von anhaltend scharfem und stechendem Geschmack. Seine Salze verlieren beim Aufbewahren leicht einen Theil der Basis. Leseridge [1]).

Das *Podophyllin* des Handels enthält nach Guareschi [2]) neben einem ätherlöslichen Harz ein *Glycosid*, welches neben das Convolvulin und das Turpethin zu stellen ist.

Ueber die wirksamen Bestandtheile des *Podophyllins*, Valerian Podwissotzky [3]). Die sehr ausführliche Abhandlung enthält eine Beschreibung der sämmtlichen, bis jetzt bekannten, wirksamen Bestandtheile des Podophyllins, sowie ferner genaue Angaben über die Darstellung dieser Substanzen in chemisch reiner Form. Ausserdem gibt Verf. noch eine ganze Reihe interessanter Notizen über die therapeutischen und physiologischen Wirkungen derselben. Aus dem reichen Inhalte der Monographie sei Folgendes hervorgehoben: Das aus dem käuflichen Podophyllin bereitete, von indifferenten Bestandtheilen völlig reine, amorph pulvrige *Podophyllotoxin* besteht aus dem stark wirkenden, krystallisirten, bitterschmeckenden *Pikropodophyllin* und der wirkungslosen *Pikropodophyllinsäure*. Ersteres bildet farblose, feine, seidenglänzende Nadeln oder grosse, kreuzartig gruppirte, flache Prismen, welche in H^2O unlöslich sind; letztere stellt Körnchen von hornartigem Aussehen dar und ist in H^2O löslich. Die wässrige Lösung der Pikropodophyllinsäure löst ziemlich grosse Mengen Pikropodophyllin auf und bildet damit gelatinöse Massen, die von Krystallen durchsetzt sind. — Ausser diesen beiden Körpern enthält das käufliche Podophyllin noch die amorphe, harzige *Podophyllinsäure* und das in gelben, metallglänzenden Nadeln krystallisirende *Podophylloquercitin*, ferner ölige, fettige Substanzen und Extractivstoffe.

1) Arch. Pharm. [3] **19**, 150; nach Pharm. Journ. and Transact [3] 1881. 815.

2) Arch. Pharm. [3] **18**, 228; nach Pharm. Journ. and Transact. [3] Nr. 528, 114.

3) Pharm. Z. Russl. **20**, 49; 140; 208; 777; 793; 809; 825; 841; 861; 882.

Die *Ptomaïne* und ihre Bedeutung für die gerichtliche Chemie und Toxikologie. Th. Husemann [1]). Nicht zum Auszuge geeignet und deshalb im Original nachzulesen.

P. Brouardel und E. Boutmy [2]) geben an, dass sich die *Ptomaïne* von den Pflanzenalkaloïden dadurch unterscheiden, dass sie Ferricyankalium *augenblicklich* zu Ferrocyankalium reduciren, welches dann durch $FeCl^3$ nachgewiesen wird. Von den Pflanzenbasen reducirt nur das *Morphin* $FeCy^6K^3$ sofort zu $FeCy^6K^4$; *Veratrin* bewirkt nur spurweise Reduction. Diese Reaction scheint demnach eine sichere Vorprüfung des nach den gewöhnlichen Methoden isolirten, vermeintlichen Alkaloïds zu gestatten.

Das Verhalten der *Gallensäuren* bei toxikologischen Untersuchungen und die Natur der *Ptomaïne* (Cadaveralkaloïde). Adolfo Casali [3]). Die Gallensäuren gehen mit in die Auszüge über, welche die Alkaloïde enthalten sollen. Sie besitzen, ebenso wie die Ptomaïne den Character von Amidosäuren; letztere sind deshalb *nicht* als Alkaloïde zu bezeichnen.

Die sog. japanische Belladonnawurzel (von Scopolia japonica) enthält nacht Langgaard [4]) zwei dem Atropin ähnlich wirkende Alkaloïde: das krystallisirbare *Roteïn* und das amorphe, in überwiegender Menge vorhandene *Scopoleïn.*

Scillin nennen A. Riche und A. Rémont [5]) ein von Ihnen in der Zwiebel von Scilla maritima aufgefundenes, amorphes, weisses Kohlehydrat von der Zusammensetzung $C^6H^{15}O^6$. Es besitzt ein $[\alpha]_D = -44{,}42^0$ bis $45{,}04^0$ und wird durch verdünnte Säuren leicht in Lävulose umgewandelt.

Nach E. Heckel und Fr. Schlagdenhauffen [6]) enthält der *M'bundu (Strychnos)* nur ein einziges Alkaloïd und zwar *Strychnin.*

E. Jahn [7]) fand, dass das *Strychnin,* wenn es in der Kälte aus seinen Salzlösungen gefällt wird, sich anfangs als *Hydrat* in Form langer zarter, vierseitiger, rechtwinklig abgestumpfter Prismen abscheidet. Das Hydrat geht aber sehr rasch schon bei gewöhnlicher Temperatur in Krystalle (rhombische Octaëder oder Prismen) des wasserfreien Strychnins über.

---

1) Arch. Pharm. [3] **19**, 187; 415.
2) Compt. rend. **92**, 1056.
3) Gazz. ch. it. **11**, 314.
4) Arch. Pharm. [3] **18**, 471; nach Pharm. Journ. and Transact. [3] Nr. 823, 10.
5) Arch. Pharm. [3] **18**, 60; nach Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **2**, 291.
6) Compt. rend. **92**, 341.
7) Arch. Pharm. [3] **18**, 185.

Ad. Claus und R. Glassner [1]) fanden den Schmelzpunkt des reinen *Strychnins* bei 284°. Die Zusammensetzung des Alkaloïds soll nach den Analysen zweier verschiedener Präparate zwischen $C^{22}H^{22}N^2O^2$ und $C^{21}H^{22}N^2O^2$ schwanken [2]) *Dinitrostrychninnitrat*, $C^{22}H^{20}(NO^2)^2N^2O^2 \cdot HNO^3$, wird am besten durch Kochen von Strychninnitrat mit conc. HNO^3 (in alkoholischer Lösung? s. unten!) erhalten. Gelbes Pulver, aus heissem Aceton in warzenförmigen Aggregaten krystallisirend. NH^3 fällt aus dem Salze das schwer zu reinigende *Dinitrostrychnin*, welches aus Alkohol in orangegelben Blättchen vom Schmp. 226° krystallisirt. Am sichersten rein erhält man die Verbindung durch Behandlung einer absolut-alkoholischen Strychninlösung mit trockenem N^2O^3 (aus $As^2O^3 + HNO^3$) und Fällen mit NH^3. — Beim Kochen von Strychninnitrat mit HNO^3 in wässriger Flüssigkeit entsteht *Kakostrychnin*, $C^{21}H^{22}(NO^2)^3N^2O^4$, welches aus kochender HNO^3 in goldgelben Nadeln oder hexagonalen Tafeln krystallisirt und sich in alkoholischem Kali mit violetter, in wässrigem Kali mit rother Farbe löst.

Ueber die Form und Zusammensetzung der *Strychninsulfate* berichtet C. Rammelsberg [3]). Es sind folgende Salze vom Verf. untersucht worden: $C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot H^2SO^4 + 2$ aq (feine, dünne Nadeln). — $(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2H^2SO^4 + 5$aq (lange, sehr dünne Prismen). — $(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2H^2SO^4 + 6$aq (durchsichtige Quadratoctaëder). Das fünffach gewässerte Salz krystallisirt beim Erkalten einer heiss gesättigten Lösung, das sechsfach gewässerte dagegen beim freiwilligen Verdunsten einer kaltgesättigten Solution.

Strychnin verbindet sich mit *Jodoform* zu $(C^{21}H^{22}N^2O^2)^3 \cdot CHJ^3$; lange, prismatische Nadeln, welche sich am Licht und in Lösungen leicht zersetzen und bei 130° sich schwärzen. Lextrait [4]).

Die ähnlich wie Jaborandi wirkende Rutacee: Xanthoxylum Norangella (Argentinien) enthält nach Parodi [5]) ein Alkaloïd *(Xanthoxylin)*, ein Terpen *(Xanthoxylen)*, ein Stearopten *(Xanthoxylin)* und ein aromatisches, flüchtiges Oel.

Xanthostrumarin nennt Arthur Zander [6]) einen stickstofffreien, hellgelb gefärbten, amorphen, in H^2O löslichen, *glycosid*-artigen Körper, welcher mit den meisten Alkaloïdreagentien gefärbte

---

1) Berl. Ber. **14**, 773.
2) Es ist nicht angegeben ob das Strychnin mit C^{21}... auch bei 284° schmilzt; diesen Schmp. besitzt das Strychnin mit C^{22}.
3) Berl. Ber. **14**, 1231.
4) Compt. rend. **92**, 1057.
5) Arch. Pharm. [3] **18**, **392**; nach Pharm. Journ. and Transact. [3] Nr. 553, 612.
6) Arch. Pharm. [3] **19**, **397**; nach Amer. J. of Pharm. [4] **9**, 271.

Niederschläge gibt. Der Körper wurde aus den Samen von Xanthium strumarium isolirt.

PFLANZENSTOFFE.

C. Liebermann und H. Mastbaum [1]) wiesen durch quantitative Versuche nach, dass das *Tribromäskuletin* [2]) ein Substitutions- und nicht ein partielles Additionsproduct ist. Die analytischen Daten entsprechen der Gleichung: $C^9H^6O^4 + 3Br^2 = 3HBr + C^9H^3Br^3O^4$. Die Ansicht von Tiemann, dass das Aeskuletin ein Oxyumbelliferon, $C^6H^2(OH^2)\left<\begin{matrix} O - CO \\ CH = CH \end{matrix}\right.$, sein könne, ist hiermit widerlegt. — Verff. machen ferner einige nähere Mittheilungen über den durch Einwirkung von NH^3 auf die Natriumbisulfitverbindung des p-Aeskuletins entstehenden blauen Farbstoff. (Analysen desselben sind nicht mitgetheilt. — Ref.

Araliin (Glycosid aus Aralia spinosa) liefert beim Kochen mit verdünnten Säuren Zucker und *Araliretin*. L. H. Holden [3]).

Bergapten (aus Bergamottöl) krystallisirt aus Alkohol in kurzen, farblosen, seidenglänzenden, sublimirbaren Nadeln von der Zusammensetzung $C^{11}H^{10}O^4 (= C^{11}H^6O^2 + 2H^2O\ ?)$. Schmp. 180°. HNO^3 oxydirt das Bergapten zu *Bergaptensäure*, $C^8H^9O^{10}$; kleine, glänzende, prismatische Krystalle vom Schmp. 103—104°. Bei 100° verliert die Säure 31 % H^2O (also wohl Krystallwasser!) und sublimirt bei 160° in feinen Nadeln. R. Godeffroy [4]).

Bergenin, $C^6H^8O^5 + H^2O$, ein in Tetraedern oder zweiflächig zugespitzten Säulen krystallisirender, dem Chinin und Salicin ähnlich wirkender Körper, findet sich in verschiedenen Species Saxifraga. Gareau und Machelart [5]).

Untersuchung des Bieres auf fremde *Bitterstoffe* (Wermuth, Ledum palustre, Bitterklee, Quassia, Colchicumsamen, Kokkelskörner, Coloquinten, Weidenrinde, Strychnin, Atropin, Hyoscyamin, Aloë, Enzian und Pikrinsäure). Dragendorff [6]).

---

1) Berl. Ber. 14, 475.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 527.
3) Berl. Ber. 14, 1112; nach Pharm. J. Trans. [3] 11, 210.
4) Arch. Pharm. [3] 18, 215; nach Zeitschr. des österr. Apoth.-Vereins 1881, Nr. 1.
5) Arch. Pharm. [3] 18, 394; nach Pharm. Journ. and Transact. [3] Nr. 548, 511; vergl. auch Arch. Pharm. [3] 19, 293.
6) Pharm. Z. Russl. 20, 42; 67.

C. Etti [1]) untersuchte neuerdings das krystallisirte *Catechin* [2]), welches sowohl aus Gambir- als auch aus Pegucatechu dargestellt wurde. Die Verbindung besitzt die empirische Formel $C^{18}H^{18}O^{8}$ und zeigt die Reactionen des Benzcatechins und gleichzeitig auch diejenigen des Phloroglucins; beim Erhitzen verliert sie Wasser und gibt bei 150—160° das Anhydrid $C^{36}H^{34}O^{15}$ (roth, amorph; identisch mit Phlobaphen oder der Catechugerbsäure, welche auch im Catechu selbst enthalten ist), bei 180—190° das Anhydrid $C^{36}H^{32}O^{14}$ und schliesslich bei 200° $C^{36}H^{30}O^{13}$. Diazobenzolchlorid reagirt mit Catechin unter Bildung einer luftbeständigen, rothgelben, krystallinen Verbindung *(Azobenzolcatechin)*, $(C^{6}H^{5}N{=}N)^{2}{=}C^{18}H^{16}O^{8}$. Beim Erhitzen mit verdünnter $H^{2}SO^{4}$ (oder HCl) auf 140° wird Catechin grösstentheils in das erste (rothe) Anhydrid verwandelt, ein kleiner Theil spaltet sich aber in Brenzcatechin und Phloroglucin; CO^{2}-Abspaltung tritt hierbei nicht ein. Auch bei vorsichtigem Schmelzen mit Kalihydrat, tritt diese Spaltung in die beiden Phenole ein, bei starkem Schmelzen entsteht Protocatechusäure. Verf. schliesst aus Seinen Versuchen, dass das Catechin entweder eine moleculare Verbindung von $2C^{6}H^{6}O^{3} + C^{6}H^{6}O^{2}$, oder daraus durch Austritt von $2H^{2}O$ entstanden sei; in letzterem Falle bliebe dann das gebildete Wasser (allerdings in anderer Form) mit dem neuen Molecül $C^{18}H^{14}O^{6}$ verbunden. Dem früher beschriebenen Catechin $C^{19}H^{18}O^{8}$ [2]) gibt Verf. jetzt die Formel $C^{19}H^{20}O^{8}$ und ist geneigt, dasselbe als Methylderivat des Catechins $C^{18}H^{18}O^{8}$ zu betrachten.

Adolf Lehmann [3]) untersuchte eine grosse Anzahl von *Catechu* und *Gambir*proben insbesondere auf ihren Gehalt an Catechin, Gerbsäure und Asche. Die Versuchsresultate sind in drei Tabellen zusammengestellt.

Durch Eintragen von Na in geschmolzenes, auf 150—155° erhitztes *Cholesterin* und Erhitzen der Masse bis zur Beendigung des Schäumens (wobei die Temperatur am besten innerhalb der obigen Grenzen gehalten wird) erhielt W. E. Walitzky [4]) *Cholesten (Cholesterylen)*, $C^{26}H^{42}$, in Form eines weisslich-gelben, amorphen Pulvers, welches in Alkohol fast nicht, in Aether aber leicht löslich ist. Mit überschüssigem Brom behandelt liefert der Körper das Bromid $C^{26}H^{34}Br^{8}$. — Dieses Cholesten scheint mit dem γ-Cho-

1) Wien. Anz. 1881, 187; Wien. Monatsh. **2**, 547.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 376.
3) Inaug. Dissert. Dorpat 1880.
4) Compt. rend. **92**, 195.

lesterylen Zwenger's und dem durch Einwirkung von HJ auf Cholesterin entstehenden Kohlenwasserstoff identisch zu sein.

C. Loring Jackson [1]) hat das *Curcumin* aus bengalischer Curcumawurzel rein dargestellt und fand die Zusammensetzung desselben entsprechend der Formel $C^{28}H^{26}O^{8}$, sowie den Schmp. bei 177—178°. Einige Versuche zur Darstellung von Derivaten des Curcumins sind nur kurz skizzirt, weshalb wir auf die Originalabhandlung verweisen.

Nach A. H. Church [2]) ist Greenish's *Cyclopiafluorescin* nichts anders als die von Ihm selbst schon vor langer Zeit aufgefundene und beschriebene *Cyclopiasäure.*

Der sog. Cap- oder Buschthee (von einer Cyclopia stammend) enthält kein Caffeïn, dagegen zwei *Glycoside (Cyclopin,* $C^{25}H^{28}O^{13}$ + $H^{2}O$, und *Oxycyclopin*, $C^{25}H^{30}O^{16}$) und *Cyclopiafluorescin.* H. Greenish [3]).

Bestandtheile von Eriodictyon californicum. W. C. Holzhauer [4]).

Reactionen der *Flechtensäuren.* Analogieen einiger Flechtensäuren mit dem Pyrogallol, der Gallus- und der Digallussäure. F. Schwarz [5]).

F. Tiemann und W. Will [6]) haben das bereits von Hoffmann [7]) u. A. beschriebene *Hesperidin* (ein Glycosid der Aurantiaceen) eingehend untersucht. Die nach H.'s Angaben dargestellte Verbindung bildet weisse, mikroskopische Nadeln, welche sehr hygroskopisch sind und bei 251° unter Zersetzung schmelzen. Zusammensetzung: $C^{22}H^{26}O^{12}$. Verdünnte (2-procentige) $H^{2}SO^{4}$ spaltet das Glycosid in *Traubenzucker* und *Hesperetin*, $C^{16}H^{14}O^{6}$ (weisse, atlasglänzende Blättchen; Schmp. 226° unter Zersetzung). Letzteres wird durch Kochen mit conc. Kalilauge oder Barytwasser in *Phloroglucin* [8]), $C^{6}H^{6}O^{3}+2aq$ (Schmp. 209°) und *Hesperetinsäure*, $C^{10}H^{10}O^{4}$, gespalten. Diese Säure bildet weisse, in heissem $H^{2}O$, Alkohol und Aether lösliche Nadeln vom Schmp. 228°. Ca-Salz, $Ca(C^{10}H^{9}O^{4})^{2}$ + 2aq: weisse Prismen. — Schmelzendes Kali führt die Hesperetinsäure in *Protocatechusäure*, $C^{7}H^{6}O^{4}+aq$ (Schmp. 199°) über; beim

1) Berl. Ber. **14**, 485.
2) Berl. Ber. **14**, 651; nach Pharm. Journ. trans.
3) Pharm. Z. Russl. **20**, 134.
4) Berl. Ber. **14**, 1112; nach Pharm. J. Trans. [3] **11**, 170.
5) Arch. Pharm. [3] **19**, 124; nach Cohn's Beitr. z. Biol. der Pflanzen III, 2.
6) Berl. Ber. **14**, 946.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 377.
8) Einige practische Notizen zur Darstellung dieses Körpers; vgl. Berl. Ber. **14**, 954.

Kochen mit Kali und Jodmethyl entsteht der in grossen, spitzen, schiefen Prismen vom Schmp. 64° krystallisirende *Methylhesperetinsäuremethyläther*, $C^{12}H^{14}O^4$, aus welchem durch Verseifen mit Kalilauge *Methylhesperitinsäure*, $C^{11}H^{12}O^4$ (weisse, atlasglänzende Nadeln; Schmp. 180°) gewonnen wird. $KMnO^4$ oxydirt die in Na^2CO^3 gelöste Methylhesperetinsäure zu *Veratrumsäure* [*Dimethylprotocatechusäure*, $C^6H^3(\overset{1}{C}OOH)(\overset{3}{O}CH^3)(\overset{4}{O}CH^3)$; Schmp. 174—175°]. — *Acethesperitinsäure*, $C^{12}H^{12}O^5 = C^6H^3(\overset{1}{C^3H^3O^2})(\overset{3}{O}C^2H^3O)(\overset{4}{O}CH^3)$, wird leicht durch dreistündiges Kochen der Hesperetinsäure mit Acetanhydrid erhalten und bildet farblose Blättchen vom Schmp. 199°. $KMnO^4$ oxydirt die Säure in neutraler Lösung zu acetylirter *Isovanillinsäure* Schmp. der entacetylirten Säure bei 250°; gleichzeitig entsteht ein *Aldehyd*. — Nachdem Verff. an dieser Stelle einige frühere Angaben bezüglich der Isoferulasäure corrigirt haben, geben Sie nun an, dass *Isoferulasäure*, $C^6H^3(CH{=}\overset{1}{C}H\text{–}COOH)(\overset{3}{O}H)(\overset{4}{O}CH^3)$, und *Hesperetinsäure identisch* seien. Bestätigt wird diese Annahme dadurch, dass es gelingt die Hydroisoferulasäure (Schmp. 147°) und Dimethylhydrokaffeesäure (Schmp. 97°) aus Hesperetin- resp. Methylhesperetinsäure darzustellen. — *Hesperetinsäuremethyläther*, $C^6H^3(CH{=}\overset{1}{C}H\text{–}COOCH^3)(\overset{3}{O}H)(\overset{4}{O}CH^3)$, bildet farblose, bei 79° schmelzende Nadeln. — *Hesperetol*, $C^6H^3(\overset{1}{C}H{=}CH^2)(\overset{3}{O}H)(\overset{4}{O}CH^3)$, entsteht durch trockene Destillation des hesperetinsauren Ca's und bildet eine angenehm riechende, krystalline Masse (Schmp. 57°). — *Isovanillin*, $C^6H^3(\overset{1}{C}OH)(\overset{3}{O}H)(\overset{4}{O}CH^3)$, bildet sich (als Acetylverbindung) bei der Oxydation der Acethesperetinsäure (s. oben) und lässt sich aus den entacetylirten Oxydationsproducten durch Behandlung mit $HNaSO^3$ isoliren. Der Aldehyd bildet eine gelbe, krystalline Masse; er ist von Vanillin durchaus verschieden und steht in naher chemischer Beziehung zum *m-Oxybenzaldehyd* (diese Verbindung wurde von Sandmann durch Reduction der m-Oxybenzoësäure mittelst Na-Amalgam neben *m-Oxybenzylalkohol* erhalten und bildet eine feste, bei ca 240° siedende Masse). — Für das *Hesperetin* ergibt sich aus dem Vorstehenden die *Constitutions*formel:

$$\begin{array}{lcl} & CH{=}CH\text{–}CO\text{–}O & \\ C^6H^3\text{–}OH & & HO\text{–}C^6H^3. \\ \quad\;\text{–}OCH^3 & & HO \end{array}$$

Verff. machen ferner noch einige Bemerkungen über die *Constitu-*

tion des *Hesperidins* und schliessen mit der Mittheilung einiger auf das Hesperidin bezüglichen geschichtlichen Notizen.

Das von Brandes [1]) aus der Galangawurzel dargestellte *Kämpferid* ist nach Untersuchungen von E. Jahns [2]) ein Gemenge aus 3 verschiedenen Körpern: Kämpferid, Galangin und Alpinin, welche sich durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol trennen lassen. Das *Kämpferid*, $C^{16}H^{12}O^{6} + H^{2}O$, bildet schwefelgelbe, flache Nadeln (Schmp. 221—222°), ist fast unlöslich in $H^{2}O$ und schwer in kaltem 90-procentigem Alkohol, leichter dagegen in heissem Alkohol, Aether und Eisessig löslich. Der Körper reducirt alkalische Cu- und Ag-Lösung. Von Derivaten wurden dargestellt und beschrieben: Pb-, Ba-, Diacetyl- (Schmp. 188—189°), Dibenzoyl- (Schmp. 185 bis 186°) und Dibromverbindung (Schmp. 224—225°). Bei der Oxydation durch HNO^{3} entstehen: *Anissäure* und *Oxalsäure*, in der Kalischmelze: Phloroglucin, Oxalsäure, Ameisensäure und eine durch Bleiacetat fällbare Säure. — Das *Galangin*, $C^{15}H^{10}O^{5}$, ist in Alkohol leichter löslich als das Kämpferid; es krystallisirt aus absolutem Alkohol in hellgelben, schmalen Tafeln oder flachen Säulen mit ½ Mol. Krystallalkohol; aus 60—80-procentigem Weingeist erhält man gelblich weisse, luftbeständige Nadeln. Schmelzpunkt 214—215°. Pb-Verbindung: $C^{15}H^{8}O^{5}Pb$. Triacetylderivat: $C^{15}H^{7}O^{5}(C^{2}H^{3}O)^{3}$; Schmp. 140—142°. Die Dibromverbindung, $C^{15}H^{8}Br^{2}O^{5}$, scheint unter Zersetzung zu schmelzen. HNO^{3} oxydirt zu Benzoësäure und Oxalsäure; dieselben Producte (neben Essigsäure und einem Phenol?) entstehen auch in der Kalischmelze. — Das *Alpinin*, $C^{17}H^{12}O^{6}$, ist schwierig rein zu erhalten. Hellgelbe Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser; Schmp. 172—174°. Dieser Körper ist in seinem chemischen Verhalten dem Kämpferid ausserordentlich ähnlich.

Ueber das Harz von Leptandra Virginica. J. U. Lloyd [3]).

Untersuchung des Samens von Nitella sativa. Greenish [4]). (*Melanthin*, $C^{20}H^{33}O^{7}$, krystallines Harz und *Melanthigenin*, $C^{16}H^{23}O^{2}$, krystallines Glycosid).

Die Stamm- und Wurzelrinde von Nerium odorum enthält nach H. Greenish [5]) zwei giftige Bitterstoffe: *Neriodorin* und *Neriodoreïn*. Beide Körper sind starke Herzgifte; sie sind amorph und gehören zu den Glycosiden. Das Neriodorin gibt mit Fröhde's

1) Arch. Pharm. [2] 19, 52.
2) Berl. Ber. 14, 2385; 2807.
3) Berl. Ber. 14, 1111; nach Pharm. J. Trans. [3] 11, 370.
4) Arch. Pharm. [3] 18, 226; nach Pharm. Journ. and Transact [3] Nr. 516, 909.
5) Pharm. Z. Russl. 20, 80.

Reagens eine grünblaue, das Neriodoreïn eine erst violette, dann grüne Färbung.

E. Finocchi[1]) ist geneigt, das *Oleandrin* für identisch mit einem der Ptomaïne Selmi's zu halten.

Ueber spez. Drehungsvermögen des *Parasantonids*. R. Nasini[2]). In Chloroformlösung ist $[\alpha]_D = +$ ca 89^0; in alkoholischer Lösung dagegen $[\alpha]_D = +$ ca 83^0 bis $+ 89^0$. Genauere Zahlenwerthe sind aus den der Abhandlung beigefügten Tabellen zu entnehmen.

Rhinacanthin (aus der Wurzel von Rhinacantus communis) bildet eine harzig-amorphe, kirschrothe Masse, welche in alkoholischer Lösung durch Säuren grüngelb gefärbt wird. P. Liborius[3]).

Ueber die in den *Sequoja*nadeln enthaltenen Körper berichten G. Lunge und Th. Steinkauler[4]). Das *Sequojen*[5]) liefert bei der Oxydation mittelst Chromsäure in Eisessiglösung weder Fluorenchinon noch Diphenylenketon, sondern eine in feinen gelben Prismen krystallisirende Verbindung ($C^{18}H^{10}O^2$?), welche bei ca 170^0 schmilzt. Das Sequojen ist also jedenfalls ein neuer Kohlenwasserstoff. — Ausser Sequojen finden sich in den Nadeln noch ein eigenthümlich riechendes *Terpen* $C^{10}H^{16}([\alpha]_J = + 23{,}8^0)$, ein rechtsdrehendes, pfeffermünzähnlich riechendes Oel vom Sdp. 227—230^0 und ein bei 280—290^0 siedendes brenzlich aromatisch riechendes, gelbliches Oel.

Superbin, ein bitteres, heftiges Gift, ist neben zwei Harzen in dem alkoholischen Auszuge der Wurzeln von Gloriosa superba (Indien) enthalten. C. J. H. Warden[6]).

S. de Luca[7]) fand *Tannin* in allen Theilen der Castanea vesca, die Samen ausgenommen.

Dem *Tannin* der Persea lingue, einem röthlichen, weissen Pulver, gibt P. N. Arata[8]) die Formel $C^{17}H^{17}O^9$. Trocken destillirt liefert dieses Tannin Brenzcatechin, HNO^3 oxydirt es zu Pikrinsäure und Oxalsäure und beim Kochen (oder Schmelzen?) mit Kalilauge entsteht Phloroglucin und wahrscheinlich Protocatechusäure.

Zur Darstellung reiner *Usninsäure* empfehlen J. Stenhouse

1) Berl. Ber. **14**, 2602; nach L'Orosi 1881, 257.
2) Berl. Ber. **14**, 1512.
3) Pharm. Z. Russl. **20**, 98.
4) Berl. Ber. **14**, 2202.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 543.
6) Berl. Ber. **14**, 1111; nach Pharm. J. Trans. [3] **11**, 495.
7) Gazz. ch. it. **11**, 257.
8) Gazz. ch. it. **11**, 245; Sep.-Abdr. aus Anales de la Sociedad Cientifica Argentina **10**, 193.

und Charles E. Groves [1]) die rohe Säure (aus Usnea barbata) zunächst in das basische Ca- und dann in das Na-salz überzuführen. Beim Kochen des Na-salzes mit $HNaCO^3$ unter Luftabschluss entsteht ein neuer Körper, welcher durch Neutralisation der Reactionsmasse mit H^2SO^4 in Flocken ausgefällt wird. Mit conc. H^2SO^4 bei 50—60° digerirt, liefert die Usninsäure *Usnolinsäure*, $C^{27}H^{24}O^{10}$ (kleine, gelbliche, in heissem Alkohol schwer lösliche Prismen vom Schmp. 213,5°).

Das Epicarpium der Olivenfrucht enthält ein *Wachs* und eine halbflüssige, butterähnliche Substanz. Eustachio Mingioli [2]).

Viburnin ist neben einem Farbstoff, einem bitteren Harze und organischen Säuren (Oxalsäure, Malonsäure, Citronensäure und Valeriansäure) in den Wurzeln von Viburnum prunifolium enthalten. H. Allen [3]).

F. Hoppe-Seyler [4]) hat Seine Untersuchungen über das *Chlorophyllan* [5]) fortgesetzt. Beim Kochen des Chlorophyllans mit alkoholischer Kalilauge entsteht die in ihren optischen Eigenschaften von demselben nicht wesentlich verschiedene *Chlorophyllansäure*, welche in kleinen undurchsichtig blauschwarzen, metallisch glänzenden rhomboëdrischen Formen krystallisirt. .K-Salz: schwer löslich in Alkohol; Ba-Salz unlöslich in H^2O. — Ausser dieser Säure entstehen noch *Glycerinphosphorsäure* und *Cholin*. Da nun das Chlorophyllan trotz mehrmaligen Umkrystallisirens aus Alkohol keine Verminderung seines Gehaltes an Phosphorsäure erfährt, so schliesst Verf. hieraus, dass das Chlorophyllan nicht durcht Lecithin verunreinigt, sondern eine Verbindung mit Lecithin resp. selbst ein Lecithin sei. — Die Versuche zur Entscheidung dieser Frage werden fortgesetzt.

Beiträge zur Kenntniss des *Chlorophylls*. Robert Sachsse [6]). Verf. ging von der neuen Annahme aus, dass das Chlorophyll das erste Reductionsproduct der Kohlensäure im Pflanzenorganismus sei und fortwährend in dem Masse, wie es sich bilde, in Kohlehydrat und Fette gespalten werde. Diese Spaltung soll nach Verf.'s Ansichten durch weitere Reduction bewirkt werden, welche Annahme Er dadurch zu begründen suchte, dass Er auf eine alkoholhaltige Lösung von Chlorophyll in Ligroïn Na einwirken liess. Die bei diesem Reductionsprozesse entstehenden Producte sind: ein grüner

1) Ch. Soc. J. 1881, 284.
2) Gazz. ch. it. 11, 496.
3) Berl. Ber. 14, 1112; nach Pharm. J. Trans. [3] 11, 418.
4) Z. phys. Ch. 5, 75.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 539.
6) C.Bl. 12, 169; 185; 236; s. auch Jahresber. f. r. Ch. 1880, 539.

Farbstoff *(Phyllocyanin)*, ein kohlehydratartiger Körper, 2 gelbe Farbstoffe und ein Fett. Das Phyllocyanin wurde hinsichtlich seiner chemischen Eigenschaften genauer untersucht. Was die Schlüsse anbetrifft, welche Verf. aus den von Ihm aufgefundenen Thatsachen zieht, so muss auf die nicht gut zu einem kurzen Referate sich eignende Originalabhandlung verwiesen werden.

J. Reinke [1]) berichtet über eine in chlorophyllhaltigen Pflanzenzellen sich findende *aldehydartige Substanz.*

Aus dem Beth-a-barra-holz (westl. Afrika) isolirten Sam. P. Sadtler und Wm. L. Rowland [2]) einen aus Weingeist, in luftbeständigen, gelben Blättchen und Nadeln krystallisirenden, bei 135° schmelzenden *Farbstoff*, $C^{28}H^{29}O^{6} + 3H^{2}O$. (Das Wasser entweicht erst bei 125°). Alkohol und Aether nehmen die Verbindung leicht auf, kaustische und kohlensaure Alkalien lösen sie mit weinrother Farbe. Von Hämatoxylin ist der Körper bestimmt verschieden, indessen besitzt er einige Aehnlichkeit mit dem Rhabarberfarbstoff (Chrysophansäure) und dem Chrysarobin [3]). — Die Abhandlung enthält ferner noch eine tabellarische Uebersicht über das Verhalten des *Brasilins, Hämatoxylins, Santalins* und des neuen Farbstoffes gegen verschiedene Reagentien.

ÄTHERISCHE ÖLE.

In Uebereinstimmung mit Strauss [4]) fand Richard Brix [5]), dass das Oel des *Copaïvabalsams* ein *Diterpen* $C^{20}H^{32}$ sei, welches bei der Oxydation mit CrO^{3} neben kleinen Mengen Terephtalsäure Essigsäure liefert. Durch Behandlung des feuchten Oeles mit Na ensteht *Copaïvaölhydrat,* $(C^{20}H^{32})^{3} \cdot H^{2}O$ als ein blaues Oel, welches durch $P^{2}O^{5}$ wieder in $C^{20}H^{32}$ zurückverwandelt wird. — Metacopaïvasäure konnte R. B. in dem von Ihm untersuchten Balsam nur spurweise auffinden. Der Cobaïvabalsam enthielt ferner noch drei unkrystallisirbare Harze. Die im Handel unter den Namen Copaïva- und Metacopaïvasäuren vorkommenden Substanzen sind identisch. Der fragliche Körper ist *keine* Säure, sondern, wie auch nach der Existenz eines krystallisirenden Diacetylproductes zu schliessen, eine Dioxyverbindung $C^{20}H^{28}(OH)^{2}$.

1) Berl. Ber. **14**, 2144.
2) Amer. Ch. J. **3**, 22; Arch. Pharm. [3] **19**, 467.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1878, **469**.
4) Ann. Ch. **148**, 152.
5) Wien. Anz. 1881, 173; Wien. Monatsh. **2**, 507.

Untersuchungen über die Wirkungen organischer Substanzen auf die ultravioletten Strahlen des Spectrums. Th. III: *Aetherische Oele* (Terpene). W. N. Hartley und A. K. Huntington [1]).

Aetherisches Oel (rechtsdrehendes *Terpen* $C^{10}H^{16}$) der *Mastiche*. F. A. Flückiger [2]).

Pfeffermünzöl soll nach C. Roucher [3]) mit 10-grädiger (?) Essigsäure eine schön blau gefärbte, rothfluorescirende Flüssigkeit geben. Die Farbe geht allmählich in grün und zuletzt in gelb über. — Nach Adolph Schack [4]) geben fast alle Säuren mit Pfeffermünzöl eine blaue bis grüne Farbreaction. Die Priorität der Auffindung dieser schönen Reaction gebührt indessen nicht C. R. sondern Flückiger.

Bestandtheile des Pfeffermünzöles. Flückiger und Power [5]). Neben Menthol wurden in sog. Mitchamöl linksdrehende Terpene $C^{10}H^{16}$ und $C^{15}H^{24}$ (Sdp. 165—170°; Sdp. 173—176°; Sdp. 253 bis 260°) gefunden.

Das flüchtige Oel der *Buccublätter* (von Barosma betulina) enthält ein Phenol $C^{14}H^{22}O^{3}$ (als *Diosphenol* bezeichnet) welches in sublimirbaren, monoklinen Prismen (Schmp. 83°; Sdp. 233°) krystallisirt und einen zusammengesetzten Aether $C^{10}H^{18}O$ (Sdp. 205 bis 210°). Flückiger [6]).

Das *Quendelöl* enthält ein bei 175—177° siedendes *Cymol*, $C^{10}H^{14}$, vom spez. Gew. 0,873 bei 0°; ferner verschiedene andere schwerer flüchtige Kohlenwasserstoffe und ein flüssiges *Phenol*, $C^{10}H^{14}O$. Letzteres siedet bei 233—235°, besitzt das spez. Gew. 0,988 bei 0° und liefert bei der Behandlung mit Acetylchlorid ein Acetat vom Sdp. 244—245°. P. Febve [7]).

Das *Cananga* oder *Ilang-Ilang-Oel* enthält Benzoë- und Essigsäureester, ein Phenol und einen Aldehyd oder Keton. F. A. Flückiger [8]).

Ueber die giftigen Bestandtheile, das ätherische und das fette Oel von *Illicium religiosum* (falscher Sternanis). J. F. Eykmann [9]). Die frischen Blätter des Baumes enthalten ein flüchtiges Oel, welches aus einem *Terpen* (Sdp. 173—176; $[\alpha]_D = -22{,}5°$; spez. Gew.

1) R. Soc. Proc. **31**, 1.
2) Arch. Pharm. [3] **19**, 170.
3) Arch. Pharm. [3] **19**, 235; nach Drugg. circ. and chem. gazette 1881, 86.
4) Arch. Pharm. [3] **19**, 428.
5) Arch. Pharm. [3] **18**, 222; nach Pharm. Journ. and Transact. [3] 1880.
6) Arch. Pharm. [3] **18**, 224; nach Pharm. Journ. and Transact. [3] 1880.
7) Compt. rend. **92**, 1290.
8) Arch. Pharm. [3] **18**, 24.
9) Pharm. Z. Russl. **20**, 334; 349; 365.

= 0,855) und flüssigem *Anethol* besteht. Die Samen der Früchte enthalten ca 52 % fettes Oel und eine bei 175° schmelzende, giftige Substanz, welche *Sikimin* (von Sikimi, dem japanischen Namen der Pflanze) benannt wurde.

Ausser dem früher beschriebenen *Hepten* [1]) isolirte A. Renard [2]) aus den Destillationsproducten des *Colophoniums* eine bei 154° siedende Substanz (ein Gemenge aus $C^{10}H^{16}$ und $C^{10}H^{18}$) und ein linksdrehendes *Terpen*, $C^{10}H^{16}$ (Sdp. 170—173°). HNO^3 oxydirt das Terpen zu Nitrotoluylsäure und Oxalsäure; gleichzeitig bildet sich noch eine syrupöse Säure. Dichlorhydrat, $C^{10}H^{16} \cdot 2HCl$; grosse Blätter vom Schmp. 49°. Tetrabromid, $C^{10}H^{16}Br^4$; farblose, bei 120° schmelzend. Diese beiden letzteren Verbindungen entstehen nur aus einem Theile des Terpens. Tetrabromderivat, $C^{10}H^{12}Br^4$; dickes, orangerothes Oel. In H^2SO^4 löst sich das Terpen $C^{10}H^{16}$ theilweise auf; SO^2 entweicht und es entsteht Cymolsulfosäure [Ba-Salz: $(C^{10}H^{13}SO^3)^2Ba + H^2O$]. Durch Behandlung des Terpens mit einer kleinen Menge conc. H^2SO^4 ($^1/_{20}$ Vol.) und fractionirte Destillation des ungelöst gebliebenen Theiles erhält man eine bei 170—180° und eine über 300° siedende Fraction. Letztere besitzt die Zusammensetzung $C^{20}H^{32}$ und kocht nach der Rectification über Na bei 305—310°; erstere liefert nach wiederholter Behandlung mit conc. H^2SO^4 neben Cymol einen *inactiven* Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{16}$ (Sdp. 171—173°), welcher von der ursprünglichen Verbindung in mancher Beziehung verschieden ist, aber dieselben Bromirungs- und Oxydationsproducte und mit H^2SO^4 ebenfalls Cymolsulfosäure liefert.

Albert Atterberg [3]) fand in dem ätherischen Oel von Pinus Pumilio 1) ein Terpen vom Sdp. 156—160°; spez. Gew. 0,871 bei 15°; $[\alpha]_D = -6,66°$; identisch mit Terebenten — 2) ein Terpen vom Sdp. 171—176°; spez. Gew. 0,8598 bei 17,5°; $[\alpha]_D = -5,38°$; wahrscheinlich identisch mit Sylvestren — 3) eine wohlriechende, gegen 250° siedende Flüssigkeit; $[\alpha]_D = -6,2°$ — 4) eine dickflüssige, in der Kälte fast erstarrende Flüssigkeit. Auch die beiden letzteren Körper gehören zu den Kohlenwasserstoffen der Terpengruppe.

Hensel's Patent-*Citronen-* (spez. Gew. = 0,9003; $[\alpha]$ bei 220 mm Rohrlänge = + 4,3°) und *-Pommeranzenöl* (spez. Gew. = 0,9090;

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 145.
2) Compt. rend. **92**, 887.
3) Berl. Ber. **14**, 2530.

$[\alpha] = + 32^{0}$). Beide Oele sieden bei 215—220° und werden durch Na angegriffen. Geissler [1]).

Das mit dem Borneol und dem Monohydrat des Terpentinöls isomere *Corianderöl* hat nach Bruno Grosser [2]) die Zusammensetzung $C^{10}H^{18}O = \frac{(C^7H^{13})'''}{CH^3} \rangle CH(OH)$. Es spaltet leicht H^2O und liefert zunächst die Verbindung $C^{20}H^{34}O$ und dann ein *Terpen* $C^{10}H^{16}$ resp. dessen Polymere. Bei der Behandlung mit Jod gibt das Corianderöl Cymol; mit Na bildet es eine feste Verbindung. Mit den Haloïdsäuren ClH und JH vereinigt sich das Corianderöl zu $C^{10}H^{17}Cl$ resp. $C^{10}H^{17}J$, ebenso auch mit organischen Säureradicalen $[(C^2H^3O)']$ zu zusammengesetzten Aethern. Bei der Oxydation mit neutraler, verdünnter $KMnO^4$-Lösung wird als erstes Product ein *Keton* $(C^7H^{13})'''$-CO-CH^3 erhalten, als zweite Producte entstehen: CO^2, $C^2H^4O^2$ und $C^6H^{10}O^4$ (Dimethylbernsteinsäure?). Bei vollständiger Oxydation mit conc. alkalischer $KMnO^4$-Solution resultiren nur CO^2, $C^2H^4O^2$ und $C^2O^4H^2$. — Verf. hat ferner auch das *Terpentinöl* und den *Campher* der Oxydation durch $KMnO^4$ unterworfen, um die sich widersprechenden Angaben Ballo's [3]) und Kachler's [4]) aufzuklären. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen; das Resultat derselben scheint aber die Angaben Ballo's zu bestätigen.

EIWEISSSTOFFE.

Spaltungsproducte der Eiweisskörper. A. Danilewsky [5]). Bereits berichtet [6]).

Auf eine sehr ausführliche Abhandlung von A. Danilewsky [7]) »Studie über die »*chemische Constitution* der *Albuminoïdsubstanzen*« sei hierdurch aufmerksam gemacht.

Hammarsten [8]) gibt eine Methode an zur quantitativen Bestimmung des *Globulins* und *Albumins* in thierischen Flüssigkeiten (Blutserum, Blutplasma, Hydroceleflüssigkeit etc.). Das Verfahren beruht auf dem Umstand, dass beim Sättigen der betreffenden Lösungen mit Bittersalz die Globuline vollkommen niedergeschlagen

1) Berl. Ber. **14**, 1720; nach Pharm. Centralh. 1881, 223.
2) Berl. Ber. **14**, 2485.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 464.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 192.
5) Arch. sc. ph. nat. [3] **5**, 107.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 554.
7) Arch. sc. ph. nat. [3] **5**, 305; 431.
8) Z. anal. Ch. **20**, 317; nach Pflüg. Archiv. **17**, 413; **18**, 38.

werden, während das Serumalbumin nicht gefällt wird. — Der Ref. der Z. anal. Ch. [1]) macht einige Bemerkungen zu vorstehender Methode.

Das *Mykoproteïn,* ein eigenthümliches aus der Hefe und namentlich aus den Bacterien leicht in grösserer Menge darstellbares Acidalbumin liefert beim Schmelzen mit Kali, wobei viel NH^3 und Amylamin entweicht, neben kleinen Mengen Skatol, Indol, höheren Nitrilen und Blausäure hauptsächlich *Phenol* (0,15 %), *Fettsäuren* (ca 38 %) (darunter vorherrschend Valeriansäure?) und *Leucin.* Das Mykoproteïn gehört demnach zur Gruppe der echten Eiweissstoffe. F. Schaffer [2]).

Georg Grübler [3]) hat gefunden, dass die in den Kürbissamen enthaltene Proteïnsubstanz zum weitaus grössten Theil (wenn nicht vollständig) aus einem in regulären Octaëdern *krystallisirenden Eiweiss* besteht. Die bei langsamem Abkühlen aus einer warm gesättigten Kochsalzlösung anschiessenden Krystalle stimmen in der Krystallform mit den natürlichen Proteïnkrystallen überein. Das aus verschiedenen anderen Salzlösungen umkrystallisirte, sowie nach dem Verfahren von Ritthausen [4]) aus den Samen selbst erhaltene Eiweiss besitzt ein und dieselbe Krystallform; es ist also anzunehmen, dass der Eiweisskörper weder bei seiner Darstellung noch bei der Reinigung eine Veränderung erlitten hat. Das krystalline Eiweiss enthält Asche, der Gehalt an derselben ist aber weit geringer als der des amorphen Eiweisses; ersteres ist ferner C-, N- und S-reicher als letzteres. Mit den alkalischen Erden geht das krystallisirte Eiweiss regulär krystallisirende Verbindungen ein; beim öfteren Umkrystallisiren verliert es schliesslich seinen P-Gehalt fast vollständig. Die Phosphorsäure ist demnach nicht ein integrirender Bestandtheil des Eiweisses.

Im Anschluss hieran theilt H. Ritthausen [5]) mit, dass sich aus den Pressrückständen zahlreicher Oelsamen durch Extraction mit 40° warmer Kochsalzlösung (5-, 4- oder 2-procentig) *krystallinische Eiweiss*substanzen erhalten lassen. Untersucht wurden Hanfkuchen, ferner Pressrückstände von Ricinus- und Sesamsamen. Das Eiweiss aus dem Hanfsamen scheint mit demjenigen aus Kürbissamen identisch zu sein. Die Hasselnüsse, Wallnüsse, Candlenuts und der Rettigsamen enthalten ebenfalls krystallinische Eiweissstoffe, welche nicht sehr von einander verschieden sind.

1) Z. anal. Ch. **20**, 318.
2) J. pr. Ch. [2] **23**, 302.
3) J. pr. Ch. [2] **23**, 97.
4) Pflüg. Archiv **19**, Heft 1.
5) J. pr. Ch. [2] **23**, 481; **24**, 257.

Hühnereiweiss liefert bei der Oxydation durch $KMnO^4$ eine Gemenge von amorphen, schwefel- und stickstoffhaltigen *Säuren*. E. Brücke [1]).

Erich Harnack [2]) untersuchte die *Kupfer*verbindungen des *Albumins*. Er beschreibt Darstellung und Eigenschaften zweier Verbindungen, welchen die Formeln $C^{204}H^{320}N^{52}O^{66}S^2Cu$ und $C^{204}H^{318}N^{52}O^{66}S^2Cu^2$ zukommen sollen. Für das Eieralbumin wäre demnach die Formel $C^{204}H^{322}N^{52}O^{66}S^2$ anzunehmen.

Ueber das Drehungsvermögen der *Albuminoïdsubstanzen* des Blutserums und ihre Bestimmung durch Circularpolarisation. L. Frédéricq [3]).

Ueber die als *Acidalbumine* und *Alkalialbuminate* bezeichneten *Eiweissstoffe*. A. Rollet [4]).

A. Bleunard [5]) berichtet über die Spaltungsproducte der *Proteïnkörper*. Verf. hatte früher gezeigt, dass durch Einwirkung von Brom und Wasser auf Glycoproteïn neben Gelatinzucker eine *Säure* entstehe. Er hat diese Verbindung jetzt rein dargestellt und gibt derselben die Formel $C^4H^7NO^2 + {}^1/_2H^2O$ (welche wahrscheinlich zu verdoppeln ist). Die ausführlichere Beschreibung der Verbindung und ihrer Eigenschaften ist im Originale nachzulesen. Verf. glaubt, dass die Glycoproteïne durch eine Art Aetherification aus einem Leucin und einem Leuceïn entstehen.

Ueber die Entstehungsweise von *Chondrin* und *Glutin* aus den Eiweisskörpern. A. Danilewsky [6]). *Chondrinoïd*, einen dem Chondrin nahestehenden Körper, konnte Verf. aus Eieralbumin oder Caseïn durch Behandlung mit Pankreatinglycerinlösung erhalten. Auf ähnliche Weise wurde *Glutinoïd* (dem Glutin ähnlich) durch Einwirkung von Glycerinpepsinlösung auf Muskelsyntonin dargestellt.

Physiologische Wirkungen des *Harnstoffs* und der Ammoniaksalze. Ch. Richet und R. Moutard-Martin [7]).

Zur Bestimmung der *Eiweissstoffe* und der nicht eiweissartigen, stickstoffhaltigen Verbindungen in Pflanzen. E. Schulze und J. Barbieri [8]).

Ueber die Verbrennungswärme der *Eiweisskörper* und *Peptone*. B. Danilewsky [9]).

1) Wien. Anz. 1881, 20; 46; Wien. Monatsh. **2**, 23; 122.
2) Z. phys. Ch. **5**, 198.
3) Compt. rend. **92**, 465.
4) Wien. Anz. 1881, 191.
5) Compt. rend. **92**, 458.
6) Berl. Ber. **14**, 2697; nach Centralbl. med. Wissensch. 1881, 481.
7) Compt. rend. **92**, 465.
8) Berl. Ber. **14**, 1009; nach Landwirthsch. Versuchsstat. **26**, 213.
9) Berl. Ber. **14**, 2696; nach Centralbl. med. Wissensch. 1881, 465; 486.

Die Xanthinkörper, welche zuerst von Schützenberger bei der Selbstgährung der Hefe beobachtet wurden, finden sich auch in höheren Pflanzen weiter verbreitet. G. Salomon [1]) fand in den Keimlingen von Lupinus luteus 0,2 % Xanthinkörper (Hypoxanthin, Xanthin, Guanin?). In den ruhenden Samen fehlen dieselben. Zur Darstellung werden Malzkeime empfohlen. — Im Anschlusse hieran macht Verf. einige Mittheilungen über die Gewinnung von Hypoxanthin aus thierischen Organen. Die Ausbeute ist beim Kochen mit Säuren weit grösser als beim Kochen mit H^2O allein. S. schliesst sich jetzt im allgemeinen Kossel's Anschauungen an, nach welchen Nucleïn der Hypoxanthinbildner sein soll.

Gestützt auf einige Versuche kommen Weyl und Bischoff [2]) zu dem Schlusse, dass der *Kleber* als solcher im Getreide nicht präexistire, sondern durch Einwirkung eines bei Gegenwart von H^2O wirkenden Fermentes auf »*Pflanzenmyosin*« entstehe. Letztere Substanz ist eiweisshaltig und coagulirt bei 60°; wird Getreide auf diese Temperatur längere Zeit erwärmt, so liefert es keinen Kleber mehr.

Einige die Bestimmung des *Klebers* im Mehl betreffende Notizen theilen Bénard und Girardin [3]) mit.

Nach Bretet's [4]) Versuchen ist die Entfernung des *Eiweisses* aus dem *Harne* vor der Harnstofftitrirung unnütz und häufig eine Quelle von Irrthümern. In frischem Harn werde durch Natriumhypobromit in der Kälte kein Eiweiss zersetzt, und selbst nach Verlauf eines Monats betrage die Vermehrung nur $^2/_{100}$ von dem Volumen des aus dem frischen Harn entbundenen Stickstoffs. Beim Coaguliren des Eiweisses dagegen seien Verluste an Harnstoff oft nicht zu vermeiden.

E. Grimaux [5]) berichtet über die *Synthese stickstoffhaltiger Colloïdsubstanzen.* Nachdem Verf. auf den Mangel einer präcisen Definition der sog. *Proteïn*körper aufmerksam gemacht, legt Er Seine Ansichten über diese Substanzen dar und bezeichnet dieselben als »stickstoffhaltige Colloïde, welche durch Wasseraufnahme in Amidosäuren, CO^2 und NH^3 gespalten werden.« Auf die Annahme, dass die Amidosäuren in den Proteïnen in Form »condensirter Anhydride«, ähnlich den Polymilchsäuren von Wurtz und Friedel,

1) Berl. Ber. **14**, 2696; nach Du Bois-Reymond's Archiv 1881, 166; 361.
2) Arch. Pharm. [3] **18**, 232; nach L'Union pharm. **21**, 327.
3) Arch. Pharm. [3] **19**, 370; nach Journ. d. Pharm. et d. Chim. [5] **4**, 127.
4) Arch. Pharm. [3] **18**, 311; Journ. d. Pharm. et de Chim. [5] **3**, 141.
5) Compt. rend. **93**, 771.

vorhanden seien, sich stützend hat Verf. weiter die Synthese von Proteïnstoffen versucht und erhielt in der That durch Erhitzen von Aspartinsäureanhydrid mit Harnstoff auf 125—130° einen Körper von der Zusammensetzung $C^{34}H^{40}N^{10}O^{25}$, welcher alle Reactionen der Proteïnstoffe zeigt. Die wässrige Lösung, mit Metallsalzen versetzt, gelatinirt; die durch HCl und HNO^3 erzeugten Niederschläge lösen sich im Ueberschuss der Säure wieder auf u. s. w. Versetzt man die Lösung der Substanz vorher mit Kali- oder Natronlauge, so bewirken Säuren oder Alkalisalze keine Fällung mehr; fügt man aber zu dieser alkalischen Lösung Ammonsulfat, so entsteht durch Zusatz von Essigsäure wiederum ein Niederschlag, welcher zu durchsichtigen, in siedendem Wasser unlöslichen, in Kalilauge löslichen Platten eintrocknet. Mit Kupfersulfat behandelt färbt sich die alkalische Lösung jener Platten violett. — Eine durch Dialyse gewonnene Solution des »Polyaspartinamids« trocknet im Vacuum zu einer durchsichtigen, wasserlöslichen Masse ein, während beim Eindampfen auf dem Wasserbade ein in H^2O grösstentheils unlösliches Product resultirt. — Beim Erhitzen mit Barytwasser auf 150° zerfällt die Verbindung $C^{34}H^{40}N^{10}O^{25}$ in CO^2, NH^3 und Asparaginsäure.

Ueber das in den Wickensamen enthaltene *Vicin* [1]) und *Convicin* liegt eine ausführliche Mittheilung von H. Ritthausen [2]) vor. Verf. beschreibt zunächst eine ausgiebige Darstellungsmethode dieser beiden Körper aus Wickenschrot und bespricht dann die Eigenschaften und Reactionen derselben. Das *Vicin*, $C^{28}H^{51}N^{11}O^{21} = C^{28}H^{47}N^{11}O^{15} + 2H^2O$, krystallisirt in fächerartigen Nadelbüscheln; löslich in 108 Th. H^2O von 22,5°; Schmp. 180° (unter Zersetzung). Alkalische Flüssigkeiten lösen das Vicin unverändert, ebenso Salz- oder Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur; in der Hitze dagegen bewirken die Säuren eine Zersetzung. Die Verbindungen des Vicins mit Säuren (HCl und H^2SO^4) sind krystalline Substanzen; Verbindungen mit Schwermetalloxyden lassen sich ebenfalls darstellen. Schmelzendes Kali löst das Vicin unter Aufschäumen (NH^3-Entwicklung), die Schmelze enthält viel KCN, sowie grössere Mengen krystallisirender, in H^2O leicht löslicher, stark sauer reagirender Substanzen, neben Spuren flüchtiger Fettsäuren. Kocht man Vicin mit verdünnten Säuren (HCl oder H^2SO^4) oder verdünnter Kalilauge und versetzt dann die saure, resp. angesäuerte Lösung mit $FeCl^3$ und NH^3, so färbt sich die Flüssigkeit tiefblau; $AgNO^3$ wird durch die schwefelsaure Lösung sofort zu Ag reducirt.

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 405. 2) J. pr. Ch. [2] 24, 202.

Der die Bläuung und die Reduction verursachende Körper ist *Divicin;* man erhält letzteres am besten durch ½-stündiges Erwärmen von 1 Th. Vicin mit 1 Th. H^2SO^4 und 5 Th. H^2O. Das hierbei sich krystallinisch ausscheidende schwefelsaure Divicin besitzt die Formel $2(C^{22}H^{38}N^{20}O^9)\cdot 5SO^4$ und liefert bei der Zersetzung durch KOH eine in flachen Prismen krystallisirende Verbindung $C^{31}H^{50}N^{30}O^{16}$, deren HNO^3-Salz in wetzsteinähnlichen, in H^2O sehr schwer löslichen Gebilden, krystallisirt. — Zucker konnte unter den Spaltungsproducten des Vicins beim Kochen mit Säuren *nicht* nachgewiesen werden. — Das *Convicin,* $C^{10}H^{14}N^3O^7 + H^2O$, krystallisirt aus den letzten Mutterlaugen von der Darstellung des Vicins; durch Behandlung mit verdünnter H^2SO^4, in welcher es fast unlöslich ist, wird es von den letzten Spuren Vicin befreit. Löslich in H^2O und Weingeist; dünne rhombische, glänzende, farblose bis gelbliche Blättchen. Verdünnte Alkalien und Säuren verändern den Körper nicht; in der Kalischmelze liefert derselbe wohl NH^3, aber keine Blausäure.

Ueber die Einwirkung von Salzlösungen auf *Conglutin* und *Legumin*, von H. Ritthausen [1]).

Ueber die Aldehydnatur des lebenden Protoplasmas. O. Loew und Th. Bokorny [2]).

THIERSTOFFE.

Zur Geschichte der Oxydationen im Thierkörper, von M. Nencki[3]). Erwiderung auf die Entgegnung von Baumann und Preusse [4]). Verf. weist unter Anderm nach, dass die Angabe Hoppe-Seyler's bei der Fäulniss erfolge Bildung von freiem Wasserstoff nur dort, wo freier Sauerstoff nicht zugegen ist, unrichtig sei; nach Seinen Versuchen entwickelt faulender Pankreas selbst in einer Atmosphäre von Sauerstoff reichliche Mengen Wasserstoffgas.

Florian Stöckly [5]) fand unter den Producten der vollständigen Fäulniss des *Gehirns* ausser *p-Kresol* und dem bereits von Nencki [6]) nachgewiesenen *Skatol* ziemliche Mengen der *flüchtigen Fettsäuren* (von der Essigsäure bis zur Capronsäure) und eine aromatische Säure, nämlich *Hydrozimmtsäure* (20 gr aus 5 Kgr

1) J. pr. Ch. [2] **24**, 221.
2) Berl. Ber. **14**, 2508.
3) J. pr. Ch. [2] **23**, 87.
4) Z. phys. Ch. **4**, 455.
5) J. pr. Ch. [2] **24**, 17.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 555.

Gehirn). Wird die Fäulniss vorzeitig unterbrochen, so lassen sich je nach der Dauer auch noch Amidosäuren, vorwiegend *Leucin)* und *Bernsteinsäure* nachweisen. Nach achttägiger Fäulniss dagegen sind die Amidosäuren gänzlich verschwunden und die gefaulte Masse enthält ausser jenen oben genannten Producten keine krystalloïde Substanzen mehr. — Die basischen Fäulnissproducte hat Verf. nicht untersucht.

E. Parcus [1]) wies nach, dass dem *Cerebrin* auch nach fortgesetztem Umkrystallisiren aus Alkohol der Stickstoff nicht entzogen werden kann. Das reine Cerebrin ist von dem von Müller [2]) als Cerebrin bezeichneten Körper durchaus verschieden. Es gelang dem Verf. das früher beschriebene Cerebrin als ein *Gemenge* dreier indifferenter, stickstoffhaltiger Körper, des *Cerebrins, Homocerebrins* und *Enkephalins,* zu erkennen. Letzteres krystallisirt in Blättchen und enthält fast 1 % N mehr als die beiden ersteren, welche weisse, amorphe Pulver darstellen.

Controverse über den Kaliumgehalt des *Protagons* [3]). Fortsetzung: J. L. W. Thudichum [4]) und Henry E. Roscoe [5]).

Reactionen der *Gallenfarbstoffe* (Verhalten derselben gegen Brom in alkoholischer Lösung und gegen wässrige Chlor- und Jodsäure) Stefano Capranica [6]).

Cholesten (Cholesterilen) $C^{26}H^{42}$, aus Cholesterin; W. E. Walitzky [7]). Vergl. pag. 20.

E. Drechsel [8]) empfiehlt bei der Pettenkofer'schen Reaction auf *Gallensäuren* an der Stelle der conc. H^2SO^4 syrupdicke Phosphorsäure zu verwenden. Ein Ueberschuss an Rohrzucker schadet dann selbst bei Aufsuchung kleiner Mengen von Gallensäuren nichts, da eine Bräunung des Rohrzuckers durch Phosphorsäure nicht so leicht eintritt, als bei Anwendung von H^2SO^4.

Diosc. Vitali [9]) benutzt die Unlöslichkeit des gallensauren Chinins in H^2O und die Löslichkeit dieses Salzes in Aether, um *Gallensäuren* aus gallenhaltigem Urin abzuscheiden. Verf. hält indessen die Probe nicht für ganz sicher, da Aether auch dem normalen Urin Substanzen entzieht, welche die Pettenkofer'sche Reaction geben. Die Abhandlung enthält weiter noch einige Notizen

1) J. pr. Ch. [2] **24**, 310; Inaug.-Dissert. Leipzig 1881 »Ueber einige neue Gehirnstoffe«.
2) Ann. Ch. **105**, 361.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1880, 559.
4) R. Soc. Proc. **31**, 282.
5) R. Soc. Proc. **32**, 35.
6) Gazz. ch. it. **11**, 430.
7) Compt. rend. **92**, 195.
8) J. pr. Ch. [2] **24**, 45.
9) Berl. Ber. **14**, 547; nach L'Orosi **3**, 397.

über eine Farbreaction des *Chinins*, über die Pettenkofer'sche Reaction im Allgemeinen, über die bei Gegenwart von andern, diese Reaction ebenfalls gebenden, Körpern zu beobachtenden Vorsichtsmassregeln und eine auf die genannte Reaction sich gründende Methode, um *Amylalkohol* im Weingeiste nachzuweisen.

M. Kutscheroff[1]) corrigirt eine frühere Angabe über das hauptsächliche Oxydationsproduct der *Cholsäure*[2]) dahin, dass dasselbe nicht die Cholecamphersäure Latschinoff's[3]) sondern die *Cholansäure* Tappeiner's[4]) sei.

Cholalsäure liefert bei der Oxydation mit verdünnter $KMnO^4$-Lösung neben Oxalsäure *Biliansäure*, $C^{50}H^{70}O^{17} + 4H^2O$. Kleine, glänzende, rhombische Krystalle oder lange Nadeln; $[\alpha] = 47{,}4^{\circ}$. Der Körper schmeckt nicht bitter und gibt die Pettenkofer'sche Reaction nicht. — Die freie Biliansäure ist das Anhydrid einer dreibasischen Säure; denn sie liefert nur Salze, welche den Formeln $C^{25}H^{33}\overset{I}{R}{}^3O^9$ (neutral) oder $C^{25}H^{34}\overset{I}{R}{}^2O^9$ (sauer) entsprechen. Beschrieben werden: neutrales Ca- ($+ 5H^2O$), neutrales Ba- ($+ 17H^2O$?), neutrales und saures Pb-, neutrales und saures Ag-Salz. — Die *Cholansäure* Tappeiner's und deren Salze sollen der Formel $C^{24}H^{36}O^7$ resp. $C^{24}H^{33}\overset{I}{R}{}^3O^7$ besser entsprechen als der Formel $C^{20}H^{28}O^6$. T.'s saures cholansaures Barium ($C^{20}H^{27}baO^7 + H^2O$) ist ein Gemisch aus neutralem Salz und freier Säure. P. T. Clève[5]).

Krystallisirte Cholalsäure liefert bei der Oxydation mittelst CrO^3 in Eisessiglösung (wobei die Temperatur 40—50° nicht überschreiten soll) *Dehydrocholalsäure*, $C^{25}H^{36}O^5$, welche beim Versetzen der Eisessiglösung mit H^2O in kleinen Nadeln ausfällt. Durch Auflösen in Sodalösung, Ausfällen mit Essigsäure und Umkrystallisiren aus Wasser erhält man die Säure rein. Sie ist rechtsdrehend, einbasisch und gibt die Pettenkofer'sche Reaction nicht. Die Salze mit K, Na, Ca, Ba, Cu und Pb krystallisiren leicht; die beiden letzteren enthalten nach dem Trocknen bei 110—115° noch ½ Mol. H^2O. Der Aethyläther (aus dem Pb-Salz und Jodäthyl) krystallisirt in feinen Nadeln und vierseitigen Prismen, ebenso der Methyläther. Mit Na-Amalgam behandelt liefert die Säure nicht wieder Cholalsäure, sondern eine neue in grossen dünnen Blättern krystallisirende Verbindung. Olof Hammarsten[6]).

1) Berl. Ber. **14**, 1492.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 576.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 574.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 510.
5) Compt. rend. **92**, 1073; Bull. soc. chim. **35**, 373; 429.
6) Berl. Ber. **14**, 71.

Aus Aethalium septicum (einem in alten Lohhaufen vegetirenden, fast nur aus Protoplasma bestehenden Schleimpilze, von den Gerbern »Lohblüthe« genannt) isolirten J. Reinke und H. Rodewald [1]) einen in farblosen Blättchen oder Nadeln krystallisirenden Körper, welchen Sie seiner Aehnlichkeit mit den thierischen Cholesterinen *Paracholesterin* nennen. Formel der lufttrockenen Verbindung $C^{26}H^{44}O + H^2O$. Löslich in Alkohol, Aether und Chloroform; Schmp. 134—134,5° (uncorr.); linksdrehend, $[\alpha]_D = -28{,}88°$ und bis 27,24° gefunden. *Benzoësäureester*, $C^{26}H^{43}_O_C^7H^5O$: dünne, glänzende, rechteckige, lange Tafeln; Schmp. 127—128° (uncorr.). — In Aethalium septicum kommt auch das thierische, normale Cholesterin vor.

Ueber das *Mucin* der Galle und das der Submaxillardrüse. H. A. Landwehr [2]). Das Mucin ist schwer frei von glycogenartigen Substanzen zu erhalten; am leichtesten lässt sich das Gallenmucin rein darstellen und zwar durch Ausfällen mit Essigsäure, Auswaschen, Auflösen in sehr verdünnter (1 ‰) Sodalösung und wieder Ausfällen. Das Mucin ist S-haltig und besitzt einen grösseren N-Gehalt, als seither angenommen wurde. Beim Stehen unter Alkohol oder Kochen mit Wasser oder Erhitzen geht es in coagulirtes *Eiweiss* über; durch Behandlung mit Alkalien und mit Kalkwasser wird es in *Albuminate* übergeführt, durch Einwirkung von Säuren dagegen geht es in *Syntonin* über. Das Mucin aus der Submaxillardrüse liefert beim Kochen mit verdünnten Säuren eine reducirende Substanz, welche indessen kein Spaltungsproduct des Mucins ist, sondern aus einem mit dem Mucin gleichzeitig niedergerissenen Körper entsteht. Gallenmucin liefert diese reducirende Substanz nicht. Basisch essigsaure Pb und NH^3 fällen das Mucin aus. $FeCy^6K^4$ und Schwermetallsalze trüben die essigsaure Lösung des Mucins nicht; Salze erhöhen die Löslichkeit des letzteren in saurer und alkalischer Lösung.

B. Tollens [3]) fand, dass die mitunter in diabetischem *Harn* sich findende, die rothe Eisenchloridreaction gebende Substanz, erst *nach* dem Ansäuren mit H^2SO^4 beim Ausschütteln in den Aether übergeht, also jedenfalls nicht Acetessigester ist. Dagegen vermuthet Verf., dass die in den Aether übergegangene Substanz *freie Acetessigsäure* sei, die in dem Harne selbst wohl in Form eines Salzes sich vorfindet.

---

1) Ann. ch. **207**, 229.
2) Z. phys. Ch. **5**, 371.
3) Ann. Ch. **209**, 30.

Chas. A. Mac Munn [1]) berichtet weiter über die *Farbstoffe des menschlichen Urins.* Verf. unterscheidet verschiedene *Urobiline*, welche Er als Oxydationsstufen des Bilirubins betrachtet. Febriles Urobilin (aus dem Harn Fieberkranker) bildet eine braunrothe, amorphe Masse. — Normales Urobilin (aus normalem Harn) ist gelbbraun gefärbt. Man kann es künstlich durch Einwirkung von H^2O^2 auf Hämatin in saurer alkoholischer Lösung erhalten. In alkoholischer Lösung mit Na-Amalgam behandelt, geht das normale in febriles Urobilin über. — Zwischen normalem und febrilem Urobilin lassen sich verschiedene Zwischenstufen unterscheiden. — Im Harne können ferner vorkommen; *Urohämatin*, ein brauner, in Aether und Benzol löslicher Farbstoff, der auch bei der Reduction des Hämatins entsteht, und *Uroluteïn*, ein ebenfalls brauner Körper. — Die sämmtlichen Farbstoffe sind vom Verf. besonders auch in spectroskopischer Hinsicht untersucht worden, und sind der Abhandlung zahlreiche Tafeln beigegeben.

M. Kretschy [2]) wies nach, dass die *Kynurensäure* nach der Formel $C^{10}H^7NO^3$ zusammengesetzt ist, welche durch die Analyse der freien Säure sowohl als auch einer Anzahl von Salzen gestützt wird. Die freie Säure bildet sehr schmale, rhombische (?) Nadeln, welche 1 Mol. H^2O enthalten und bei 258° schmelzen. Das durch CO^2-Abspaltung beim Erhitzen daraus entstehende *Kynurin*, C^9H^7NO, bildet wasserfreie, farblose, brillantglänzende, monokline, prismatische Krystalle oder rasch verwitternde Nadeln mit 3 (?) Mol. Krystallwasser. Das Kynurin besitzt basische Eigenschaften. Sowohl Kynurensäure als auch Kynurin liefern bei der Destillation über Zinkstaub *Chinolin*, welches sich mit dem aus Chinabasen und synthetisch dargestellten als identisch erwies. Die Kynurensäure ist daher als *Oxychinolincarbonsäure* und das Kynurin als *Oxychinolin* zu betrachten. — Kynurin liefert bei der Reduction durch Na-Amalgam neben einem rothen Farbstoft einen schwach basischen Körper, der wie es scheint unter Verdoppelung des Molecüls durch Addition von 6 H entstanden ist. Weitere Mittheilungen sollen folgen.

Zusammensetzung der *Frauenmilch.* J. Forster [3]).

Michele Giundi [4]). Vergleich einiger Methoden der *Milchanalyse.* Beschreibung eines neuen Verfahrens.

1) R. Soc. Proc. **31**, 26; 206.
2) Wien. Anz. 1881, 19; Wien. Monatsh. **2**, 57; vgl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1879, 572.
3) Berl. Ber. **14**, 591.
4) Gazz. ch. it. **11**, 250; 321.

Aräometrische Methode zur Bestimmung des Fettgehaltes der *Milch*. F. Soxhlet [1]). Der Abhandlung ist eine Tabelle, welche den Fettgehalt der Milch in Gewichtsprocenten nach dem spez. Gew. der Aetherfettlösung bei 17,5° C. angibt, beigefügt. — O. Dietzsch [2]) hält Soxhlet's Methode für zu theuer und umständlich; nach der von Tollens und Schmidt verbesserten Methode sollen sich mit Hülfe des Lactobutyrometers gute Resultate erzielen lassen, wenn man die erforderliche Temperatur von 38° constant erhält.

Beitrag zur gerichtlich-chemischen Untersuchung auf Blut verdächtiger Flecke. Heinrich Struve [3]).

Ed. Neusser [4]) beobachtete das Auftreten eines Harnes, der sich sowohl durch seine blutrothe Farbe als auch dadurch characterisirte, dass er ein mit dem *Oxyhämoglobin*spectrum vollkommen identisches Absorptionsspectrum zeigte. Da aber die Anwesenheit des Oxyhämoglobins vollkommen ausgeschlossen war, so vermuthet Verf. aus zahlreichen Gründen, dass der Farbstoff des untersuchten Urins *Hämatoporphyrin* oder eine demselben sehr nahestehende Verbindung sein müsse.

Zur Kenntniss der *Blutkrystalle* und des *Blutfarbstoffes*. Heinrich Struve [5]). Nicht zum Auszug geeignet, da hauptsächlich nur eine Reihe von Reactionen beschrieben wird.

Zur Kenntniss des *Hämocyanins* und seiner Verbreitung im Thierreiche. C. Fr. W. Krukenberg [6]) fand diesen Körper im Blute einiger anderer Krebse und Cephalopoden, nachdem Bert und Frederiq denselben schon früher im Blute der Sepien, des Octopus und des Hummers nachgewiesen hatten. Das blaue Blut wird durch CO^2, CO und H leicht entfärbt, Schütteln mit Luft stellt die Farbe rasch wieder her. Bleibt das sauerstoffgesättigte, tiefblaue Blut in einem verschlossenen Gefässe stehen, so wird es nach wenigen Stunden farblos. H^2S färbt das blaue Blut gelblich und raubt ihm die Eigenschaft, durch O wieder blau zu werden.

Zur Darstellung der *Hämoglobinkrystalle* von Menschen- oder Thierblut, welches schwer zur Krystallisation zu bringen ist, empfiehlt C. Wedl [7]), eine Blutprobe mit destillirtem H^2O auszuziehen und mit conc. Pyrogallussäurelösung zu versetzen.

---

1) Z. anal. Ch. **20**, 452; Berl. Ber. **14**, 375; nach Repert. anal. Ch. 1881, 22.
2) Berl. Ber. **14**, 376; nach Repert. anal. Ch. 1881, 33.
3) Mel. phys. chim. **11**, 237.
4) Wien. Anz. 1881, 266.
5) Berl. Ber. **14**, 930.
6) Berl. Ber. **14**, 113; nach Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1880, 417.
7) Berl. Ber. **14**, 112; nach Virch. Arch.

Die *Häminkrystalle* vom Blute des Menschen, vieler Säugethiere, der Taube, Gans, Ente und der Frösche haben alle nur eine und zwar wahrscheinlich monokline Krystallform. Franz Högyes[1]).

Das gewöhnlich als *Luteïn* bezeichnete Pigment, wie es im Dotter der Hühnereier und der retinalen Oelkugeln der Wirbelthiere enthalten ist, lässt sich aus den prächtig rothen Eiern der Seespinnen (Maja) leicht in grossen Mengen darstellen. Richard Maly[2]) hat den Farbstoff genauer untersucht und fand, dass derselbe ein Gemenge aus zwei stickstofffreien Pigmenten, dem *Vitellolutein* und dem *Vitellorubin*, sei. Beide Körper lassen sich auf drei Weisen von einander trennen. Die Abhandlung enthält ausführliche Angaben über die Reindarstellung, sowie über die Absorptionsspectren beider Verbindungen. Das Vitellorubin ist sehr lichtempfindlich; in dünnen Schichten bleicht es am Licht sehr schnell, langsamer im Dunkeln, in Folge von Oxydation durch den Luftsauerstoff. — Da die Dotterpigmente stickstofffreie Körper sind, so ist es sehr unwahrscheinlich, dass sie zum Hämoglobin in genetischer Beziehung stehen, wie auch aus ihrem verhältnissmässig massenhaften Vorkommen bei den Crustaceen hervorgeht.

J. Munk[3]) wies nach, dass freie *Fettsäuren* im thierischen Organismus zum grösseren Theile in neutrale Fette, zum kleineren in Seifen übergeführt werden, und dass ein Theil derselben unverändert aufgenommen wird.

Nach Untersuchungen von Ludwig Langer[4]) enthält das *Fett* aus dem Panniculus adiposus des neugeborenen Kindes, sowie des erwachsenen Menschen keine Substanzen von der Natur des Cetylalkohols. Es besteht wesentlich aus den Glyceriden der Oelsäure der Palmitinsäure und Stearinsäure. Ausserdem enthält das Menschenfett geringe Mengen der Glyceride flüchtiger Fettsäuren (Butter- und Capronsäure) und zwar finden sich letztere im Kindesfett in weit grösserer Menge als in dem Fette von Erwachsenen. Das Kindesfett zeigt einen höheren Schmp., was seinem grösseren Gehalt an Tripalmitin und Tristearin gegenüber dem Fette des Erwachsenen zuzuschreiben ist. Der Gehalt beider Fette an Stearin ist nicht wesentlich verschieden.

Das *Chitin* war seither als glykosidartiger Körper betrachtet

---

1) Berl. Ber. **14**, 113; nach Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1880, 289.

2) Wien. Anz. 1881, 116; Wien. Monatsh. **2**, 351.

3) Berl. Ber. **14**, 117; nach Virchow's Arch. **80**, 10.

4) Wien. Anz. 1881, 135; Wien. Monatsh. **2**, 382.

worden. Diese Annahme wird von E. Sundwick[1]) bestritten. Nach ausführlicher Darlegung und Kritik sämmtlicher Gründe kommt Verf. zu dem Schlusse, dass das Chitin als reines *Amidoderivat eines Kohlehydrats* zu betrachten sei.

A. Raabe[2]) empfiehlt Trichloressigsäure als empfindliches Reagens auf *Eiweiss* im Harn.

Zur Bestimmung des *Eiweisses* im Harn empfiehlt Esbach[3]) die Fällung desselben durch Pikrinsäure.

Drehungsvermögen des *Albumins* aus dem Hundeblut ($[\alpha]_D$ = bis 44°). Léon Fredericq[4]).

FERMENTE.

Myosin, seine Darstellung, Eigenschaften, Umwandlung in Syntonin und Rückbildung aus demselben. A. Danilewsky[5]). Nicht zum Auszug geeignet; bemerkt sei nur, dass zum Extrahiren des Myosins aus den Muskeln eine Salmiaklösung weit geeigneter ist als eine Kochsalzlösung.

Beiträge zur Kenntniss der chemischen Zusammensetzung der *Schimmelpilze*. N. Sieber[6]).

Ueber die Schätzung der amylolytischen und proteolytischen Wirkung der Pankreasextracte. William Roberts[7]).

Ueber die diastatische Wirkung der Saliva. R. H. Chittenden und W. L. Griswold[8]).

Die *Eiweisskörper* sollen sich (nach A. Poehl's[9]) Untersuchungen) in Berührung mit thierischer und pflanzlichen Geweben bei Blutwärme in *Peptone* verwandeln. Durch Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln (Alkohol und Alkalisalze) wird das Pepton in fällbares Eiweiss zurückverwandelt.

Untersuchung zweier deutscher Pepsinpräparate. O. Lietzenmayer[10]).

Untersuchungen über die Bierhefe. G. Czeczetka[11]).

Chemische Zusammensetzung der *Aleuronkörper*. S. H. Vines[12]).

Ueber die *Kôji-Diastase*. R. W. Atkinson[13]).

1) Z. phys. Ch. **5**, 384.
2) Pharm. Z. Russl. **20**, 445.
3) Arch. Pharm. [3] **19**, 450; nach Med. chir. Rundschau **22**, 373.
4) Bull. Acad. Belg. [3] **2**, 110.
5) Z. phys. Ch. **5**, 158.
6) J. pr. Ch. [2] **23**, 412.
7) R. Soc. Proc. **32**, 145.
8) Amer. Ch. J. **3**, 305.
9) Berl. Ber. **14**, 1355.
10) Arch. Pharm. [3] **18**, 207.
11) Wien. Anz. 1881, 129.
12) R. Soc. Proc. **31**, 59.
13) R. Soc. Proc. **31**, 523; **32**, 299. (Kurzer Auszug und Uebersicht.)

PHYSIKALISCHE UND THEORETISCHE CHEMIE.

Allgemeines. Ueber die Constitution der Materie, W. Crookes (Ann. chim. phys. [5] **23**, 378.). — Beweise für die Einheit der Materie und Bemerkungen über die chemischen Elemente, E. Delaurier (Compt. rend. **92**, 1177.). — Untersuchungen über die Höhe der Atmosphäre und die Constitution gasförmiger Weltkörper, A. Ritter (Pogg. Ann. [2] **14**, 610.). — Ueber Prof. O. Reynold's Abhandlung: »Ueber gewisse dimensionale Eigenschaften der Materie im Gaszustande«, G. F. Fitzgerald (Phil. Mag. [5] **11**, 103; 335.). — Ueber die Function, welche den Gaszustand ausdrückt, Al. Gouilly (Compt. rend. **93**, 722.). — Bemerkungen zu Lossen's Abhandlung: »Ueber die Vertheilung der Atome in der Molekel«, H. Kolbe (J. pr. Ch. [2] **23**, 489.). — Ueber den Zusammenhang der molekularen Eigenschaften anorganischer Verbindungen und ihre Wirkung auf den lebenden Organismus, James Blake (Berl. Ber. **14**, 394.). — Methoden und Untersuchungen der physikalischen Chemie, O. Pettersson (J. pr. Ch. [2] **24**, 129; 293.). — Meine Betheiligung an der Entwicklung der theoretischen Chemie, H. Kolbe (J. pr. Ch. [2] **23**, 305; 353; 497; **24**, 374.). — Mittheilungen (über das periodische System), D. Mendelejeff (Berl. Ber. **14**, 2821; nach Protok. d. J. d. russ. phys. chem. Gesellsch. 1881, 527.). — Ueber die beiden ersten Linien von Mendelejeff's Tabelle der Atomgewichte, W. Wildon (Pogg. Beibl. **5**, 818; nach Nat. **24**, 468.) — Einige Bemerkungen über den Character der Gase und Dämpfe organischer Chlorverbindungen, Berthelot (Compt. rend. **92**, 267.). — Ueber eine neue Theorie der Umwandlung von Stabeisen in Stahl durch den Cementationsprozess, R. S. Marsden (Ch. Soc. J. 1881, 149.). — Experimentelle Grundlagen zur Theorie der Amalgamation, C. Rammelsberg (Berl. Ber. **14**, 1563; nach Berl. Acad. Ber. 1881,

79.) — Krystallogenetische Beobachtungen, C. von Hauer (Pogg. Beibl. 5, 716; nach Verhandl. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1880, 20; 181.). — Ueber Krystallanalyse, O. Lehmann (Pogg. Ann. [2] 13, 506.) — Ueber die Leuchtkraft des Benzols, Toluols, Aethylens und Aethyläthers, Knublauch (Berl. Ber. 14, 241.).

Untersuchungen über die Isomerien: Benzol und Dipropargyl, Berthelot (Ann. chim. phys. [5] 23, 188.). — Ueber Affinität und Valenz, F. D. Brown (C.Bl. 12, 785; nach Ch. News. 44, 195.). — Die chemische Verwandtschaftskraft, M. Fischer (Pogg. Beibl. 5, 756; nach Progr. d. Lyceums zu Strassburg 1881, 23.). — Chemische Affinitätsbestimmungen, W. Ostwald (J. pr. Ch. [2] 23, 209; 517; 24, 486.). — Ueber eine neue Methode der Messung chemischer Affinitäten, A. Tribe (Phil. Mag. [5] 12, 299; C.Bl. 12, 785; nach Ch. News. 44, 185.). — Ueber die Bestimmung der chemischen Verwandtschaft der Metalle zum Sauerstoff nach den Verbindungswärmen im Vergleich zu den Bestimmungen nach den Volumverhältnissen, W. Müller-Erzbach (Ann. Ch. 210, 196.). — Ueber die Bestimmung der chemischen Affinität, ausgedrückt durch die electromotorische Kraft, C. R. A. Wright (Phil. Mag. [5] 11, 169; 261; 348.). — Ueber die sogen. Verschiedenheit der Valenzen eines mehrwertigen Atoms, W. Lossen (Berl. Ber. 14, 760.). — Zur Frage nach den Affinitätsgrössen des Kohlenstoffs, Ad. Claus (Berl. Ber. 14, 432.). — Zur Frage nach den Affinitätsgrössen des Kohlenstoffs, H. Klinger (Berl. Ber. 14, 783.)

Versuch chemischer Mechanik, Berthelot (Compt. rend. 92, 153.). — Ueber die Prinzipien der Molekularmechanik von Dr. A. Fusinieri (Abhandlung von P. Maggi), G. Biadego (Pogg. Beibl. 5, 330; nach Bull. de Bibl. e Storia publ. del Princ. Boncompagni 12, 839.). — Dynamik der strahlenden Materie, W. Muir (Pogg. Beibl. 5, 384; nach Nat. 23, 483.). — Bestimmung der wirklichen Dimensionen der Moleküle, De Heen (Pogg. Beibl. 5, 104; nach Ann. de la Soc. scient. de Bruxelles 4, Jahrg. 1880.). — Bestimmungen der wahrscheinlichen Dimensionen der Moleküle von Flüssigkeiten, De Heen (Pogg. Beibl. 5, 857; nach Ann. de la Soc. de Bruxelles 5, 84.). — Ueber die absolute Grösse der Gasmoleküle, E. Dorn (Pogg. Ann. [2] 13, 378.). — Ueber den Einfluss der räumlichen Ausdehnung der Moleküle auf den Druck eines Gases, D. J. Korteweg (Pogg. Ann. [2] 12, 136.). — Untersuchungen über die übereinstimmenden Eigenschaften der Zustandsgleichungen der verschiedenen Körper, J. D. van der Waals

(Pogg. Beibl. 5, 250; nach K. Akad. van Wetensch. 1880, 43 pp. Sep.-Abdr.). — Beiträge zur Kenntniss des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände, J. v. d. Waals (Pogg. Beibl. 5, 567; nach K. Akad. van Wetensch. 21, 1881.). — Ueber den flüssigen und gasförmigen Zustand, J. B. Hannay (Compt. rend. 92, 1336.). — Ueber die Grenze des flüssigen Zustandes, J. B. Hannay (R. Soc. Proc. 31, 520.). — Verflüssigung und Abkühlung durch gegenseitige Einwirkung fester Körper, E. M. Walton (Sill. amer. J. [3] 22, 206; Phil. Mag. [5] 12, 290.). — Aenderung des Zustandes: fest-flüssig, J. H. Pointing (Phil. Mag. [5] 12, 32.). — Studie über Reactionen, welche ohne Intervention eines Lösungsmittels stattfinden, Lorin (Compt. rend. 92, 1231.). — Beziehung zwischen Temperatur und dem Verlauf einer chemischen Action, R. B. Warder (Amer. Ch. J. 3, 203.). — Studie über Energie producirende chemische Prozesse, F. Wald (C.Bl. 12, 522; 539; 555; Wien. Anz. 1881, 46; Wien. Monatsh. 2, 171.). — Zur Frage nach der chem. Reactionsgeschwindigkeit, N. Kajander (C.Bl. 12, 596; nach Z. rusk. chim. obsc. 13, 246; 268; 331; Berl. Ber. 14, 2053; 2676; nach J. d. russ. phys. chem. Gesellsch. 1881 (1), 246; 331; 457.). — Ueber die Reactionsgeschwindigkeiten und das chem. Vertheilungsgesetz, A. Potilitzin (C.Bl. 12, 225; nach Z. rusk. chim. obsc. 13, 4.). — Die Gesetze der doppelten Zersetzung, A. Potilitzin (C.Bl. 12, 596; nach Z. rusk. chim. obs. 13, 183; 289; 415; Berl. Ber. 14, 2044; nach J. d. russ. phys. chem. Gesellsch. 1881 (1), 183; 289; 415.). — Molekularanziehung, F. D. Brown (Phil. Mag. [5] 12, 253.). — Ueber die Vertheilung der Molekulargeschwindigkeiten in Gasen, C. Cellérier, Arch. sc. ph. nat. [3] 6, 337.). — Ueber die Schnelligkeit der Verbreitung von Explosionserscheinungen in Gasen, Berthelot (Compt. rend. 93, 18.). — Ueber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung explosiver Gasgemische, Mallard und Le Chatelier (Compt. rend. 93, 145.). — Zur Frage über die gegenseitige Verdrängung der Halogene, N. Beketow (Berl. Ber. 14, 2052; nach J. d. russ. phys. chem. Gesellsch. 1881 (1), 44.). — Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung Beketow's, A. Potilitzin (Berl. Ber. 14, 2053; nach J. d. russ. phys. chem. Gesellsch. 1881 (1), 49.). (Vergl. auch unter »Thermochemie«.) — Ueber den Gleichgewichtszustand einer ursprünglich homogenen Salzlösung, deren Schichten auf verschieden hohe Temperaturen erwärmt sind, Charles Soret (Ann. chim. phys. [5] 22, 293.). — Ueber die Rolle der Zeit bei der Bildung der Salze, Berthelot (Bull. soc. chim. 35, 228;

Ann. chim. phys. [5] 22, 450.). — Ueber die Wirkung von Oxyden auf Salze (III. Theil), E. J. Mills (Ch. Soc. J. 1881, 533.). — Versuch einer Bestimmung des Reactionswerthes der Componenten von Alkoholen und Säuren, N. Menschutkin (J. pr. Ch. [2] 24, 49; Berl. Ber. 14, 2818; nach J. d. russ. phys. chem. Gesellsch. 1881 (2), 299 und J. pr. Ch. [2] 24, 49.). — Untersuchungen über den Einfluss der Isomerie der Alkohole und Säuren auf die Esterbildung, N. Menschutkin (Ann. chim. phys. [5] 23, 14.). — Geschwindigkeit der Verseifung von Essigäther, R. B. Warder (Berl. Ber. 14, 1361.).

Ueber die Bestimmung der Atomgewichte, E. Vogel (C.Bl. 12, 177; nach Ch. News. 43, 42.). — Auszug der bei der Nachrechnung der Atomgewichte erhaltenen Zahlen, F. W. Clarke (Phil. Mag. [5] 12, 101.). — Ein Versuch die Atomgewichte unter ein Gesetz zu bringen, Fedorow (Berl. Ber. 14, 1700; nach J. d. russ. phys. chem. Gesellsch. 1881 (1), 245; C.Bl. 12, 596; nach Z. rusk. chim. obsc. 13, 244.). — Das Gesetz Avogadro's, N. Ljubavin (C.Bl. 12, 241; nach Z. rusk. chim. obsc. 13, 31.). — Das Gesetz Avogadro's, M. Goldstein (C.Bl. 12, 17; nach Z. rusk. chim. obsc. 12, 407.). — Ueber die Molekularvolumen und ihre Bestimmung, R. Schiff (Gazz. ch. it. 11, 517.). — Das Molekularvolumen fester Körper, E. Wilson (R. Soc. Proc. 32, 455; 457.). — Ueber das Atomvolum des Stickstoffs, W. Ramsay (C.Bl. 12, 177; nach Ch. News. 43, 43.). — Ueber die spez. Volumen der Oxyde, B. Brauner (Phil. Mag. [5] 11, 60.). — Ueber die spez. Volumina der Oxyde, B. Brauner und J. J. Watts (Berl. Ber. 14, 48.). — Ueber das spez. Volum des Chlorals, L. M. Passavant (C.Bl. 12, 84; nach Ch. News. 42, 288.). — Ueber die Volumen einiger Verbindungen des Benzols, Naphtalins, Anthracens und Phenanthrens, W. Ramsay (Ch. Soc. J. 1881, 66.). — Ueber die Volumen einiger Verbindungen der Benzol-, Naphtalin-, Anthracen- und Phenanthrenreihe, W. Ramsay (C.Bl. 12, 179; nach Ch. News. 43, 43.). — Die Volumverhältnisse bei der Bildung und Umsetzung von Sauerstoffsalzen im Vergleich mit den dabei entwickelten Wärmemengen, W. Müller-Erzbach (Berl. Ber. 14, 217.). — Erwiderung auf eine Bemerkung von W. Ramsay, und Nachweis, dass die Volume der Componenten einer flüssigen Verbindung in einfachem Verhältnisse stehen, H. Schröder (Berl. Ber. 14, 15.). — Ermittelung der Volumconstitution fester Körper, wenn diejenige der nämlichen Körper im flüssigen Zustand bekannt ist, H. Schröder (Berl. Ber. 14, 2516.). — Untersuchungen über

die Volumconstitution flüssiger Verbindungen, H. Schröder (Pogg. Ann. [2] 14, 656.). — Ueber die bei der Bildung von Haloidsalzen beobachtete Contraction im Vergleich mit der Bildungswärme derselben, W. Müller-Erzbach (Pogg. Ann. [2] 13, 522.). — Untersuchungen über die Dichtigkeit und die Volumconstitution einiger ameisensaurer Salze, H. Schröder (Berl. Ber. 14, 21.). — Untersuchungen über die Dichtigkeit und die Volumconstitution einiger essigsaurer Salze, H. Schröder (Berl. Ber. 14, 1607.). — Die Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften organischer Körper und ihrer chemischen Constitution (4. Mittheilung.), J. W. Brühl (Berl. Ber. 14, 2533.). — Zur Benzolformel, J. W. Brühl (Berl. Ber. 14, 1302.). — J. Thomsen's thermochemische Untersuchungen über die Molekularstructur der Kohlenwasserstoffverbindungen, J. P. Cooke (Sill. amer. J. [3] 21, 87.). — Ueber die spezifische Zähigkeit der Flüssigkeiten und ihre Beziehung zur chemischen Constitution. III. R. Přibram und A. Handl (Wien. Anz. 1881, 208; Wien. Monatsh. 2, 643.). — Zur Frage über den Einfluss der Structur auf das Lichtbrechungsvermögen, J. Kanonikoff (C.Bl. 12, 593; nach Z. rusk. chim. obsc. 13, 268.). — Untersuchungen über die Abhängigkeit der Molekularrefraction von der chemischen Constitution der Verbindungen, H. Schröder (Berl. Ber. 14, 2513.). — Untersuchungen über die Beziehungen zwischen der Molekularstructur organischer Verbindungen und ihren Absorptionsspectren, W. J. Russell und W. Lapraik (Ch. Soc. J. 1881, 153.). — Ueber den Einfluss der Molekularstructur org. Körper auf ihre Absorption im infrarothen Theil des Spectrums, W. Abney (R. Soc. Proc. 31, 416.). — Ueber den Einfluss der molekularen Gruppirung in org. Körpern auf die Absorption im Ultraroth des Spectrums, Abney und Festing (C.Bl. 12, 273; nach Chem. N. 43, 92.).

Methode zur Bestimmung des spez. Gewichts von Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkt, Robert Schiff (Berl. Ber. 14, 2762.). — Bestimmung des spez. Gewichts des destillirten Quecksilbers bei 0° und die dabei störenden Nachwirkungsdilatationen des Glases, P. Volkmann (Pogg. Ann. [2] 13, 209.). — Ueber die Dichten des in Gegenwart eines indifferenten Gases (CO^2) verflüssigten Sauerstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs, L. Cailletet und P. Hautefeuille (Compt. rend. 92, 1086.). — Ueber Dampfdichtebestimmung L. Valente (Gazz. ch. it. 11, 193.). — Ueber die Dampfdichten der Halogene, Victor Meyer (Berl. Ber. 14, 1453.). — Ueber die Dampfdichte des Jods, J. M. Crafts (Compt. rend. 92, 39.).

— Bemerkungen über die Dampfdichte des Jods, Berthelot (Bull. soc. chim. 35, 364; Ann. chim. phys. [5] 22, 456.). — Ueber die Aenderung der Dampfdichte einiger Ester mit Druck und Temperatur, P. Schoop (Pogg. Ann. [2] 12, 550.). — Ueber die Elasticität und das electrische Leitungsvermögen der Kohle, W. Beetz (Pogg. Ann. [2] 12, 65.). — Die Elasticitätsconstanten des Flussspathes, H. Klang (Pogg. Ann. [2] 12, 321.). — Ueber die Zähigkeit der Gase, W. Crookes (Compt. rend. 92, 862; Ann. chim. phys. [5] 24, 476.). — Ueber die Zähigkeit stark verdünnter Gase, W. Crookes (R. Soc. Proc. 31, 446.). — Ueber den Ausfluss der Gase, Neyreneuf (Compt. rend. 92, 713.). — Experimentaluntersuchungen über die Diffusion, L. Joulin (Ann. chim. phys. [5] 22, 398.). — Ueber die Diffusion fester Körper in einander, Alb. Colson (Compt. rend. 93, 1074.). — Ueber die Diffusion der Gase, J. Moutier (Pogg. Beibl. 5, 850; nach Bull. Soc. Philom. [7] 5, 137.). — Ueber Transpiration von Dämpfen, L. Meyer und O. Schumann (Pogg. Ann. [2] 13, 1; Berl. Ber. 14, 593.). — Ueber die Reibung an freien Flüssigkeitsoberflächen, A. Oberbeck (Phil. Mag. [5] 11, 132.). — Ueber die Reibung des Wassers an festen, verschieden rauhen Flächen, W. C. Umvin (R. Soc. Proc. 31, 54.). — Ueber die innere Reibung der Lösung einiger Chromate, K. F. Slotte (Pogg. Ann. [2] 14, 13.). — Ueber die Abhängigkeit der Reibungsconstante des Hg's von der Temperatur, S. Koch (Pogg. Ann. [2] 14, 1.). — Ueber die Schweissbarkeit der Körper bei Einwirkung von Druck, W. Spring (Ann. chim. phys. [5] 22, 170.). — Ueber Schmelzbarkeit und Schmelztemperaturen, A. Ledebur (Pogg. Beibl. 5, 650; nach Polyt. Notizbl. 36, 225.). — Ueber Volumenänderungen einiger Metalle beim Schmelzen, F, Nies und A. Winkelmann (Pogg. Ann. [2] 13, 43.). — Theorie der übersättigten Salzlösungen, G. Marpmann (Arch. Pharm. [3] 19, 354.). — Wirkung der Salzsäure auf Metallchloride, A. Ditte (Compt. rend. 92, 242.). — Ueber das Volum gemischter Flüssigkeiten, F. D. Brown (C.Bl. 12, 274; nach Chem. N. 43, 140.). — Volumen gemischter Flüssigkeiten, F. D. Brown (Ch. Soc. J. 1881, 202.). — Ueber die Absorption von CO^2 durch Holzkohle und deren Abhängigkeit von Druck und Temperatur, P. Chappuis (Pogg. Ann. [2] 12, 161.). — Ueber die Absorption von Gasen durch die Eingeweide, T. L. Brunton und Th. Cash (R. Soc. Proc. 32, 456.). — Ueber die Verdichtung von Gasen an Oberflächen in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur, H. Kayser (Pogg. Ann. [2] 14, 450.). — Ueber die

Compressibilität der Gase bei starkem Druck, E. H. Amagat (Ann. chim. phys. [5] **22**, 353.). — Untersuchungen über die Verflüssigung von Gasgemischen, L. Cailletet und P. Hautefeuille (Compt. rend. **92**, 901.). — Ueber die Zusammendrückbarkeit der Kohlensäure und der Luft bei schwachem Druck und erhöhter Temperatur, E. H. Amagat (Compt. rend. **93**, 306.).

Wärme. Ueber die Theorie der Wärme, H. Resal (Compt. rend. **92**, 157.). — Ueber die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie auf chemische Erscheinungen, A. Horstmann (Berl. Ber. **14**, 1242.). — Einige thermodynamische Theoreme und ihre Anwendung auf die Theorie des Wasserdampfes, P. Gellérier (Arch. sc. ph. nat. [3] **6**, 126.). — Einfluss der Wärme auf die Cohäsion flüssiger Körper, R. Scholz (Pogg. Beibl. **5**, 564; nach Progr. des Gymnas. in Gross-Glogau 1881, 7.). — Bemerkungen zu einer Abhandlung »über die Wärmeleitungsfähigkeit des Wassers«, J. T. Bottomley (R. Soc. Proc. **31**, 300.). — Ueber die Leitungsfähigkeit der Metalle für Wärme und Electricität, G. Kirchhoff und G. Hansemann (Pogg. Ann. [2] **13**, 406.). — Ueber das Leitungsvermögen der Metalle für Wärme und Electricität, L. Lorenz (Pogg. Ann. [2] **13**, 422; 582.). — Zu den Versuchen des Hrn. L. Graetz: »Ueber die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase und ihre Abhängigkeit von der Temperatur«, A. Winkelmann (Pogg. Ann. [2] **14**, 534.). — Ueber die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase. Erwiderung auf die Bemerkungen des Hrn. Winkelmann, L. Graetz (Pogg. Ann. [2] **14**, 541.). — Ueber Wärmeleitung in stark verdünnter Luft, W. Crookes (R. Soc. Proc. **31**, 239.). — Ueber das Abkühlungsvermögen von Gasen und Dämpfen, Witz (Compt. rend, **92**, 405; Ann. chim. phys. [5] **23**, 131.). — Ueber die Abkühlungsgeschwindigkeit der Gase bei höherer Temperatur, Mallard und Le Chatelier (Compt. rend. **93**, 962.). — Ueber die spezifische Wärme der Gase bei hohen Temperaturen, Mallard und Le Chatelier (Compt. rend. **93**, 1014.). — Zur Bestimmung der spez. Wärme von Gasen bei constantem Volumen, J. H. Graf (Pogg. Beibl. **5**, 357; nach Mitth. d. naturf. Ges. z. Bern 1880.). — Ueber die spez. Wärme des Chlor-, Brom- und Jodgases, K. Strecker (Pogg. Ann. [2] **13**, 20; 544.). — Spez. Wärme und Lösungswärme der Ueberchlorsäure, Berthelot (Compt. rend. **93**, 291.). — Bestimmung der spez. Wärme von Salzlösungen, Th. Gray (Pogg. Beibl. **5**, 36; nach Proc. roy. soc. Edinb. **10**, 689.). — Die spezifische Wärme flüssiger organischer Verbindungen und ihre Beziehung zu deren Molekulargewicht, M. A. v. Reis

(Pogg. Ann. [2] **13**, 447.). — Untersuchungen über die spez. Wärme von Mischungen von Wasser mit den drei primären Alkoholen CH^4O, C^2H^6O und C^3H^8O, F. Zettermann (Pogg. Beibl. **5**, 737; nach J. de phys. **10**, 312.). — Zu den bisherigen Beobachtungen über die Ausdehnung des Wassers durch die Wärme, P. Volkmann (Pogg. Ann. [2] **14**, 260.). — Untersuchungen über die Ausdehnung des festen Schwefels, S. Scichilone (Pogg. Beibl. **5**, 496; nach Progr. des kg. Lyceums zu Palermo 1878/79, 7.). — Ueber die Ausdehnungscoëfficentien des Jodbleis (PbJ^2) und des Bleisilberjodids ($PbJ^2 \cdot AgJ$), G. F. Rodwell (R. Soc. Proc. **32**, 23; 540.). — Bestimmung der Ausdehnungscoëfficenten von Eisen und Zink vermittelst des Bessel'schen Basisapparates, A. Börsch (Pogg. Beibl. **5**, 573; nach Astron. Nachrichten **99**, 177.). — Ueber die Wärmeausdehnung der alkoholischen Lösungen von Salicyl-, Anis- und Gallussäure und. über die Dichtemaxima der wässrigen Lösungen derselben Substanzen, G. Folgheraiter (Pogg. Beibl. **5**, 345; nach N. Cim. **27**, 5.). — Ueber die Ausdehnung von einigen organischen Flüssigkeiten und von Salzlösungen, P. de Heen (Pogg. Beibl. **5**, 104; nach Mém. cour. et autres mém. publiées par l'Ac. Roy. de Belg. **31**, Jahrg. 1880.). — Ueber den kritischen Punkt. W. Ramsay (R. Soc. Proc. **31**, 194.). — Eine Methode zur Bestimmung der kritischen Temperatur für jede Flüssigkeit und ihren Dampf ohne Mechanismus. W. Thomson (Pogg. Beibl. **5**, 348; nach Nat. **23**, 87.). — Untersuchungen über den Wechel des Zustandes in der Nähe des kritischen Temperaturpunktes, L. Cailletet und P. Hautefeuille (Compt. rend. **92**, 840.). — Die kritische Temperatur des Aethylens, R. E. Baynes (Pogg. Beibl **5**, 342; nach Nat. **23**, 186.). — Ueber eine allgemeine Bestimmung der Tension und des Volumens gesättigter Dämpfe, R. Clausius (Compt. rend. **93**, 619.). — Ueber die theoretische Bestimmung des Dampfdruckes und der Volumina des Dampfes und der Flüssigkeit, R. Clausius (Pogg. Ann. [2] **14**, 279; 692; Phil. Mag. [5] **12**, 381.). — Vergleichende Beobachtungen über den Unterschied in der Spannkraft des Wasserdampfes bei verschiedenen hygroskopischen Substanzen, W. Müller-Erzbach (Berl. Ber. **14**, 1093.). — Die Dampftensionen der Essigsäure, J. Moutier (Pogg. Beibl. **5**, 653; nach Bull de la Soc. Phil. [7] **5**, 31.). — Ueber die Dampftension des Ammoniumcarbonats, Isambert (Compt. rend. **93**, 732.). — Ueber Dampfspannung homologer Ester O. Schumann (Pogg. Ann. [2] **12**, 40.). — Ueber die Dampfspannungen der Flüssigkeitsgemische, D. Konowalow (Pogg.

Ann. [2] 14, 34; 219.). — Destillation von Flüssigkeitsgemengen, D. Mendelejeff (C.Bl. 12, 17; nach Z. rusk. chim obscr. 12, 309.).

Vorläufige Notiz über die Existenz von Eis und andern festen Körpern in festen Zustand bei Temperaturen weit über ihrem gewöhnlichen Schmelzpunkt, Th. Carnelley (R. Soc. Proc. 31, 284.). — Verdampfung ohne Schmelzung, Lothar Meyer (Berl. Ber. 14, 718.). — Eis unter dem kritischen Drucke, A. Butlerow (Berl. Ber. 14, 2044; nach J. d. russ. phys. chem. Gesellsch. 1881 (1), 316; C.Bl. 12, 596; nach Z. rusk. chim. obsc. 13, 316.). — Die obere Temperaturgrenze des gewöhnlichen Eises, Otto Pettersson (Berl. Ber. 14, 1369.). — Ueber die angebliche Erhitzung des Eises, A. Wüllner (Pogg. Ann. [2] 13, 105.). — Heisses Eis J. B. Hannay (Pogg. Beibl. 5, 574; nach Nat. 24, 505.) und G. B. Richmond (Pogg. Beibl. 5, 574; nach Nat. 24, 506.). — Heisses Eis, O. J. Lodge (Pogg. Beibl. 5, 354; nach Nat. 23, 504.). — Carnelley's heisses Eis, O. J. Lodge (Pogg. Beibl. 5, 354; nach Nat. 23, 264.). — Heisses Eis, J. Perry (Pogg. Beibl. 5, 354; nach Nat. 23, 288.). — Carnelley's Versuch mit Quecksilberchlorid, J. B. Hannay (Pogg. Beibl. 5, 575; nach Nat. 24, 77.).

Dissociation. Theorie der Dissociation: Einfluss des Druckes, G. Lemoine (Compt. rend. 93, 265.). — Ueber den Einfluss eines fremden Gases bei der Dissociation gasförmiger Verbindungen, J. Moutier (Pogg. Beibl. 5, 820; nach Bull. Soc. Philom. [7] 5, 43.). — Dissociation: Vergleichung der Formeln mit den Experimenten, G. Lemoine (Compt. rend. 93, 312.). — Ueber die Verbrennungstemperatur und über die Dissociation der Kohlensäure und des Wasserdampfes, Mallard und Le Chatelier (Compt. rend. 93, 1076.). — Ueber die Dissociation der Ammoniaksalze bei gewöhnlicher Temperatur, D. Tommasi (Berl. Berl. 14, 1562; nach L'Orosi 1881, 73; 109; 145.). — Ueber neue Verbindungen der Brom- und Jodwasserstoffsäure mit Ammoniak, L. Troost (Compt. rend. 92, 715.). — Studie über den Dampf des Ammoniumhydrosulfids, Isambert (Compt. rend. 92, 919.). — Ueber die Dissociation des Ammoniumcarbonats, R. Engel und A. Moitessier (Compt. rend. 93, 595.). — Bemerkungen zu dieser Abhandlung, Debray (Compt. rend. 93, 597.). — Antwort auf die Bemerkungen Debray's bezüglich der Dissociation des Ammoniumsulfhydrats, R. Engel und A. Moitessier (Compt. rend. 93, 730.). — Bemerkungen zu dieser Abhandlung, Wurtz (Compt. rend. 93, 731.). — Antwort auf die Abhandlung von Isambert

über das Ammoniumcarbonat, R. Engel und A. Moitessier (Compt. rend. 93, 899.). – Neue Beobachtungen über den Dampf des Chloralhydrats, L. Troost (Ann. chim. phys. [5] 22, 152.).

Thermochemie. Ueber unvollständige Verbrennung von Gasen, K. Bötsch (Ann. Ch. 210, 207.). — Ueber die mit Hülfe von Stickstoffdioxyd bewirkten Verbrennungen, Berthelot (Compt. rend. 93, 668.). — Ueber die Prinzipien der Thermochemie und ihre Anwendung, B. Rathke (Pogg. Beibl. 5, 183; nach Abhandl. der naturforsch. Gesellsch. zu Halle 15, 1881. 31 pp. Sep.-Abdr.). — Thermochemische Untersuchungen, C. v. Than (Pogg. Ann. [2] 13, 84.). — Thermochemische Untersuchungen, Carl v. Than (C.Bl. 12, 591; 606; 622; 637; 652.). — Ueber die Vergleichung der Ergebnisse calorimetrischer Messungen, C. v. Than (Pogg. Ann. [2] 14, 393; C.Bl. 12, 765; 779; 795; 815; 826.). — Eine Beziehung zwischen den Schmelzpunkten der Elemente und ihrer festen, binären Verbindungen und den Bildungswärmen der letzteren, Th. Carnelley (Phil. Mag. [5] 11, 28.). — Ueber die Bildungswärme der Explosionsstoffe, Sarrau und Vieille (Compt. rend. 93, 213.). — Methode um die Verbrennungswärme der Gase durch Detonation zu bestimmen, Berthelot (Ann. chim. phys. [5] 23, 160.). — Ueber die gegenseitige Verdrängung der Halogene, Berthelot (Compt. rend. 92, 488.). — Ueber die Darstellung des Chlors, Berthelot (Bull. soc. chim. 35, 661; Ann. chim. phys. [5] 22, 464.). — Ueber die Auflösung des Chlors im Wasser, Berthelot (Bull. soc. chim. 35, 658; Ann. chim. phys. [5] 22, 459.). — Ueber die gegenseitige Verdrängung der Haloïdsäuren, Berthelot (Bull. soc. chim. 36, 13; Ann. chim. phys. [5] 23, 94.). — Ueber die Chlorhydrate von Metallchloriden und über die Reduction der Chloride durch H, Berthelot (Bull. soc. chim. 35, 291; Ann. chim. phys. [5] 23, 85.). — Einwirkung der Haloïdsäuren auf Haloïdsalze, welche dasselbe Element enthalten, Berthelot (Bull. soc. chim. 36, 11; Compt. rend. 92, 435.). — Ueber die isomeren Zustände der Haloïdsalze, Berthelot (Compt. rend. 93, 870.). — Wirkung des Bleioxyds auf Alkalijodide, A. Ditte (Compt. rend. 92, 1454.). — Beachtenswerthe thermische Eigenschaften einiger Doppeljodüre, M. Bellati und R. Romanese (Pogg. Beibl. 5, 179; nach Atti R. Ist. Ven (5) 6, 1880, 45 pp.). — Untersuchungen über die basischen Salze und den Atakamit, Berthelot (Bull. soc. chim. 35, 365; Ann. chim. phys. [5] 23, 366.). — Bildungswärme des Calciumoxychlorids, André (Compt. rend. 92, 1452.). — Ueber die Oxychloride des Strontiums und Bariums,

André (Compt. rend. 93, 58.). — Untersuchungen über die Ueberchlorsäure, Berthelot (Compt. rend. 93, 240.). — Ueber die Bildungswärme des Kaliumperchlorats, Berthelot und Vieille (Compt. rend. 93, 289. — Untersuchungen über den Schwefelstickstoff, Berthelot und Vieille (Compt. rend. 92, 1307.). — Ueber die Chlorüre, Bromüre und Jodüre des Schwefels, J. Ogier (Compt. rend. 92, 922.). — Bildungswärme der Oxyde des Schwefels, Berthelot (Bull. soc. chim. 35, 545; Ann. chim. phys. [5] 22, 422.). — Verdampfungswärme des Schwefelsäureanhydrids, Berthelot (Bull. soc. chim. 35, 545; Ann. chim. phys. [5] 22, 429.). — Thermische Untersuchungen über die Sulfide, Sabatier (Ann. chim. phys. [5] 22, 5.). — Ueber die Bromüre und Jodüre des Phosphors, J. Ogier (Compt. rend. 92, 83.). — Bildungswärme des Schwefelkohlenstoffs, Berthelot (Ann. chim. phys. [5] 23, 209.). — Bildungswärme der Blausäure und der Cyanide, Berthelot (Ann. chim. phys. [5] 23, 252.). — Ueber die freiwillige Oxydation des Quecksilbers und der Metalle, Berthelot (Ann. chim. phys. [5] 23, 110.). — Ueber das Magneteisenoxyd, Berthelot (Bull. soc. chim. 35, 361; Ann. chim. phys. [5] 23, 118; Compt. rend. 92, 17.). — Ueber die Chlorüre des Eisens, P. Sabatier (Compt. rend. 93, 56.). — Ueber die Bildungs- und Verbrennungswärme der hauptsächlichsten Kohlenwasserstoffe, Berthelot (Bull. soc. chim. 35, 422; Ann. chim. phys. [5] 23, 176.). — Bildungswärme verschiedener organischer Verbindungen, Berthelot und Ogier (Bull. soc. chim. 36, 66; Ann. chim. phys. [5] 23, 145.). — Untersuchungen über organische Basen, Berthelot (Ann. chim. phys. [5] 23, 243.). — Ueber die Verbrennungswärme einiger gesättigter Verbindungen der Fettreihe, W. Louguinine (Compt. rend. 92, 525.). — Ueber Chlorsubstitutionen, Berthelot und Ogier (Ann. chim. phys. [5] 23, 225.). — Bildungswärme der Haloïdäther, Berthelot (Ann. chim. phys. [5] 23, 214.). — Ueber die Bildungswärme des Dimethyls und über seine Beziehungen zu der Methyl- und Aethylreihe, Berthelot (Ann. chim. phys. [5] 23, 229.). — Ueber die vermeintlichen isomeren Aethane, J. Thomsen (J. pr. Ch. [2] 23, 163.). — Ueber die Verbrennungswärme des Heptans und des Hexahydrotoluols, W. Louguinine (Compt. rend. 93, 274.). — Studie über die explosiven Eigenschaften des Knallquecksilbers, Berthelot und Vieille (Bull. soc. chim. 35, 599.). — Untersuchungen über die Ameisensäureäther, Berthelot und Ogier (Compt. rend. 92, 669.). — Untersuchungen über die Ameisensäureäther, Berthelot (Ann. chim. phys. [5] 23, 201.).

— Ueber das Chloralkoholat, Berthelot (Compt. rend. 92, 826; Bull. soc. chim. 36, 131.). — Bildungswärme des Aldehyds und des dimethylirten Methylals, Berthelot (Ann. chim. phys. [5] 23, 199.). — Verbrennungswärme des Pinakons und des Trimethylcarbinols, V. Luginin (C.Bl. 12, 450, nach Z. rusk. chim. obsc. 13, 177.). — Ueber Glycolchlorhydrin, Berthelot (Compt. rend. 93, 185.). — Untersuchungen über die Glycoläther und über die Aethylenoxyde, Berthelot (Compt. rend. 93, 118.). — Ueber die Bildungswärmen des Diallyls, der gechlorten Körper und des Aldehyds, Berthelot und Ogier (Compt. rend. 92, 769.). — Ueber die Bildungswärme des Diallyls, Berthelot (Ann. chim. phys. [5] 23, 197.). — Die Verbrennungswärme einiger Alkohole der Allyl- und Diallylreihe und der Normalcapronsäure, sowie einiger anderen Körper der Fettreihe, V. Louguinine (C.Bl. 12, 145; 227; nach Z. rusk. chim. obsc. 12, 412; 13, 55.). — Ueber die Verbrennungswärme einiger Alkohole der Allylreihe und der denselben isomeren Aldehyde, W. Louguinine (Ann. chim. phys. [5] 23, 384; Compt. rend. 92, 455.). — Verpuffung des Acetylens, des Cyans und endothermischer Verbindungen im Allgemeinen, Berthelot (Compt. rend. 93, 613.). — Ueber die thermische Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe, Berthelot (Compt. rend. 92, 266; Bull. soc. chim. 36, 69; Ann. chim. phys. [5] 23, 241.). — Benzol und Dipropargyl. Bestätigung der Theorie bezüglich der Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe, J. Thomsen (J. pr. Ch. [2] 23, 157.). — Ueber das Diazobenzolnitrat, Berthelot und Vieille (Compt. rend. 92, 1074.). — Ueber die Verbrennungswärme der Eiweisskörper und Peptone, B. Danilewsky (C.Bl. 12, 564; nach Med. C.Bl. 19, 465.).

Ueber die Geschwindigkeit des **Schalles** im Chlor, F. Martini (Pogg. Beibl. 5, 564; nach Atti d. R. Ist. Ven. [5] 7, 15 und Riv. Scient. Industr. 13, 146; 181.).

Licht. Die Existens des lichttragenden Aethers, H. Cook (Phil. Mag. [5] 11, 477.). — Ueber die Absorption der Sonnenstrahlen durch das atmosphärische Ozon, W. N. Hartley (Ch. Soc. J. 1881, 111; C.Bl. 12, 66; 273; nach Chem. N. 42, 268.). — Ueber die Absorption der Sonnenstrahlung durch die CO^2 unserer Atmosphäre, E. Lecher (Pogg. Ann. [2] 12, 466.). — Ueber den Zusammenhang zwischen den optischen und thermischen Eigenschaften flüssiger organischer Körper, J. W. Brühl (Wien. Anz. 1881, 226; 236; Wien. Monatsh. 2, 716.). — Versuche über optische Messung hoher Temperaturen, A. Carova (Compt. rend 92, 707.).

— Lichtintensität der von weissglühendem Platin ausgehenden Strahlen, J. Violle (Compt. rend. 92, 866.). — Studien über die chemische Wirkung des Lichtes, G. Lemoine (Compt. rend. 93, 514.). — Zur Geschichte der Phosphorescenz, J. Chappuis (Bull. soc. chim. 35, 419.). — Einfluss von Phosphorescenzlicht auf Selen, E. Obach (Pogg. Beibl. 5. 139; nach Nat. 22, 496.). — Untersuchungen über die brechende Kraft der Flüssigkeiten, B. C. Damien (Pogg. Beibl. 5, 579; nach Ann. de l'École norm. [2] 10, 233.). — Beiträge zur Kenntniss der optischen Eigenschaften des Analcims, A. Ben-Saude (Pogg. Beibl. 5, 517; nach Gött. Nachr. 1881, 226.). — Brechungsindices zusammengesetzter Aether, J. H. Long (Sill. amer. J. [3] 21, 279.). — Ueber die Bestimmung des spez. Brechungsvermögens fester Körper in ihren Lösungen, P. P. Bedson und W. Carleton Williams (Berl. Ber. 14, 2549.). — Spez. Refraction und Dispersion isomerer Körper, J. H. Gladstone (Phil. Mag. [5] 11, 54.). — Die optischen Untersuchungen des Herrn Janowsky, J. W. Brühl (Berl. Ber. 14, 1306.). — Die Polarisation des Lichtes im Dienste des Chemikers, C. Gänge (Arch. Pharm. [3] 19, 92.). — Das molekulare Drehungsvermögen organischer Verbindungen, Th. Thomsen (Berl. Ber. 14, 203.). — Ueber Multipla in dem optischen Drehungsvermögen organischer Verbindungen, Th. Thomsen (Berl. Ber. 14, 29.). — Bemerkungen zu den Abhandlungen des Herrn Th. Thomsen »über Multipla in dem optischen Drehungsvermögen organischer Verbindungen«, H. Landolt (Berl. Ber. 14, 296.). — Prof. H. Landolt's Bemerkungen zu meinen Abhandlungen über das optische Drehungsvermögen, Th. Thomsen (Berl. Ber. 14, 807.). — Ueber die Th. Thomsen'schen Gesetze der multiplen Drehungen, H. Landolt (Berl. Ber. 14, 1048.). — a) Ueber die Rotationsconstanten des Rohrzuckers, Th. Thomsen (Berl. Ber. 14, 1651.). — b) Das optische Drehungsvermögen organischer Verbindungen. Bemerkungen zu Prof. Landolt's Notiz, Th. Thomsen (Berl. Ber. 14, 1654; 1939.). — Erwiderung auf die vorstehende Notiz (b) des Hrn. Thomsen, H. Landolt (Berl. Ber. 14, 1658.). — Axenbilder im convergenten Licht bei Alaun, Bleinitrat, gepresster Gelatine und gekühltem Glase. — Nachnahmung der Erscheinungen an optisch anomalen Krystallen durchgespannte Colloïde. — Die optische Structur des Gletschereises. F. Klocke (3 Sep.-Abdr. Freiburg 1881.). — Ueber die Wirkung eines einseitigen Druckes auf optisch anomale Krystalle von Alaun, Idokras und Apophyllit, F. Klocke (Pogg. Beibl. 5, 517; nach

Verh. d. naturf. Ges. zu Freiberg i. B. 8, 37.). — Experimentaluntersuchungen über magnetische Circularpolarisation, H. Becquerel (Phil. Mag. [5] 12, 309; 394.). — Ueber die Spectralanalyse in Anwendung auf die Kometen, Faye (Compt. rend. 93, 361.). — Untersuchung gasförmiger Verbindungen und Studium einiger ihrer Eigenschaften mit Hülfe des Spectroskops, P. Hautefeuille und J. Chappuis (Compt. rend. 92, 80.). — Bemerkungen hierzu, Berthelot (Compt. rend. 92, 82.). — Untersuchungen über die Spectra gasförmiger Verbindungen, F. Lippich (Pogg. Ann. [2] 12, 380.). — Ueber harmonische Beziehungen in den Spectren der Gase, A. Schuster (R. Soc. Proc. 31, 237.). — Ueber die Identität der Spectrallinien verschiedener Metalle, G. D. Liveing und J. Dewar (R. Soc. Proc. 32, 225.). — Studien über die Spectrophotometer, A. Crova (Compt. rend. 92, 36.). — Untersuchungen über den photometrischen Vergleich verschiedener Theile eines und desselben Spectrums, J. M. de Lepinay und W. Nigati (Ann. chim. phys. [5] 24, 289.). — Photographische Aufnahme des violetten und ultravioletten Theiles des Spectrums, N. Chamantoff (C.Bl. 12, 593; nach Z. rusk. chim. obsc. 13, (2) 320.). — Ueber die Aberration der Prismen und ihr Einfluss auf spectroskopische Untersuchungen, A. Crova (Ann. chim. phys. [5] 22, 513.). — Ueber discontinuirliche Phosphorescenzspectren in hohem Vacuum, W. Crookes (R. Soc. Proc. 32, 206.). — Ueber discontinuirliche Phosphorescenzspectren in fast absolutem Vacuum, W. Crookes (Ann. chim. phys. [5] 23, 555.). — Ueber das Spectrum der Wasserstoffflamme, W. Hugins (Ann. chim. phys. [5] 23, 372.). — Ueber die Spectra des Wasserstoffs und des Acetylens, A. Wüllner (Pogg. Ann. [2] 14, 355.). — Ueber die Verbreitung der Wasserstofflinien, Fievez (Bull. Acad. Belg. [3] 1, 324.). — Eine neue harmonische Beziehung zwischen den Wasserstofflinien, G. J. Stoney (Pogg. Beibl. 5, 118; nach Nat. 21, 508.). — Ueber das Sauerstoffspectrum, A. Paalzow und H. W. Vogel (Pogg. Ann. [2] 13, 336.). — Ueber Spectra der Kohlenstoffverbindungen, C. Wesendonck (C.Bl. 12, 129; nach Monatsb. [Berlin] Sept. und Oct. 1880, 791.). — Einige Bemerkungen zu den Versuchen des Hrn. Wesendonck über Spectra der Kohlenwasserstoffverbindungen, A. Wüllner (Pogg. Ann. [2] 14, 363.). — Ueber das Spectrum der Kohlensäure, C. Wesendonck (R. Soc. Proc. 32, 380.). — Note über die Umkehrung des Cyanspectrums, G. D. Liveing und J. Dewar (Ann. chim. phys. [5] 23, 571.). — Ueber das Verhältniss der Intensitäten der beiden Natriumlinien, W. Dietrich (Pogg.

Ann. [2] **12**, 519.). — Ueber das Magnesiumspectrum in Bezug auf die Beschaffenheit der Sonne, Ch. Fievez (Ann. chim. phys. [5] **23**, 366.). — Ueber die Vertheilung der Energie im normalen Sonnenspectrum, S. P. Langley (Compt. rend. **92**, 701.). — Ueber die Eisenlinien im Sonnenspectrum, N. Lockyer (Compt. rend. **92**, 904; R. Soc. Proc. **31**, 348.). — Ueber die b-Linien im Sonnenspectrum, C. A. Young (Pogg. Beibl. **5**, 45; nach Observatory 1880, 271.). — Ueber die Linien im infrarothen Theil des Sonnenspectrums, Abney (Phil. Mag. [5] **11**, 300.). — Ueber die Phosphorographie eines Sonnenspectrums und über die Linien in dessen infrarothem Theil, J. W. Draper (Phil. Mag. [5] **11**, 157.). — Bemerkung über die Reduction der Beobachtungen der Spectren von 100 Sonnenflecken, J. N. Lockyer (R. Soc. Proc. **32**, 203.). — Zur Kenntniss der Absorptionsspectra, J. Landauer (Berl. Ber. **14**, 391.). — Ueber die Absorptionsbanden im sichtbaren Spectrum gewisser farbloser Flüssigkeiten, Russel und Lapraik C.Bl. **12**, 273; nach Chem. N. **43**, 142; Ch. Soc. J. 1881, 168.). — Ueber die Absorptionsbanden in gewissen undurchsichtigen Flüssigkeiten, W. J. Russel und W. Lapraik (Pogg. Beibl. **5**, 44; nach Nat. **22**; 368.). — Ueber das Absorptionsspectrum des Ozons, W. N. Hartley (C.Bl. **12**, 66; nach Chem. N. **42**, 268.). — Untersuchungen über das Absorptionsspectrum der Erdatmosphäre, N. Egoroff (Compt. rend. **93**, 788.). — Ueber das angenommene besondere Spectrum der salpetrigen Säure, D. Gernez (Pogg. Beibl. **5**, 660; nach Bull. Soc. Philom. (7) **5**, 42.).

Ueber den **Magnetismus** der Körper in Beziehung zu ihrem Atomgewicht, Errera (Bull. Acad. Belg. [3] **1**, 313.). — Molekularmagnetismus, D. E. Hughes (R. Soc. Proc. **32**, 213.). — Untersuchungen über den spezifischen Magnetismus des Ozons, H. Becquerel (Compt. rend. **92**, 348.). — Ueber die magnetischen Eigenschaften des nickelhaltigen Eisens von St. Catherina (Brasilien) H. Becquerel (Compt. rend. **93**, 794.).

Ueber die **electrischen** Erscheinungen am Turmalin und an hemiëdrischen Krystallen mit geneigten Flächen, Jacques und Pierre Curie (Compt. rend. **92**, 350.). — Ueber einige electrische Eigenschaften des Indiums, Th. Erhard (Pogg. Ann. [2] **14**, 504.). — Ueber die Veränderung des (electr.) Widerstandes des Selens, J. Sicks (Pogg. Beibl. **5**, 526; nach Maandbl. v. Natuurwetensch. **10**, 110.). — Ueber die galvanische Leitungsfähigkeit erhitzter Gase, R. Blondlot (Compt. rend. **92**, 870.). — Ueber das galvanische Verhalten der Kohle, H. Muraoka (Pogg. Ann.

[2] **13**, 307.). — Electrische Ströme, verursacht durch Diffusion und Osmose von Flüssigkeiten, G. Gore (R. Soc. Proc. **31**, 296.). — Experimente über electrische Osmose, G. Gore (R. Soc. Proc. **31**, 253.). — Einfluss galv. Ströme auf die Diffusion von Flüssigkeiten, G. Gore (R. Soc. Proc. **31**, 250.). — Ueber Spannungsdifferenzen zwischen sich berührenden Flüssigkeiten mit Berücksichtigung der Concentration, E. Kittler (Pogg. Ann. [2] **12**, 572.). — Ueber die electromotorische Kraft der aus Zn, H^2SO^4 und Pt, resp. Cu, Ag, Au und Kohle gebildeten galvanischen Compinationen C. Fromme (Pogg. Ann. [2] **12**, 399.). — Versuch der Anwendung des Carnot'schen Prinzips auf electrochemische Actionen, G. Chaperon (Compt. rend. **92**, 786.). — Zersetzung der Wasserdämpfe durch das electrische Effluvium, Dehérain und Maquenne (Compt. rend. **93**, 895.). — Theorie der Electrolyse, N. Sluginoff (C.Bl. **13**, 515; nach Z. rusk. chim. obsc. **13**, II, 1.). — Untersuchungen über die Electrolyse, Berthelot (Compt. rend. **93**, 757.). — Ueber die Grenzen der Electrolyse, Berthelot (Compt. rend. **93**, 661.). — Ueber die die Electrolyse begleitenden Lichteffecte, N. Sluginoff (C.Bl. **12**, **17**; nach Z. rusk. chim. obscr. **13**, 139.). — Die Bestimmung der Ueberführungszahlen der Jonen für Lithium- und Kohlensäureverbindungen, J. Kuschel (Pogg. Ann. [2] **13**, 289.). — Ueber eine electrochem. Methode der Untersuchung des electrolytischen Wirkungsfeldes, A. Tribe (Phil. Mag. [5] **11**, 446.). — Ueber die Volumveränderung, welche den galvanischen Niederschlag eines Metalles begleitet, E. Bouty (Compt. rend. **92**, 868.). — Ueber die electrometallurgischen Vorgänge, H. Bouilhet (Ann. chim. phys. [5] **24**, 547.). — Ueber das thermoelectrische Verhalten zwischen wässrigen Lösungen und Platinelectroden, G. Gore (R. Soc. Proc. **31**, 244.).

APPARATE UND VORLESUNGSVERSUCHE.

Eine übersichtliche *Zusammenstellung von neueren Apparaten* (findet sich im C.Bl. **12,** 257—272; 577—592; 801—815.). — J. Schober, Stativ z. Tragen der Absorptionsapparate bei Verbrennungen (Z. anal. Ch. **20,** 235.). — F. A. Gooch, tubulirter Tiegel z. Best. des Kohlenstoffs in Eisen (Dingl. pol. J. **240,** 377.). — P. Aube, App. z. gleichzeitigen Gewinnung von Leuchtgas und Stahl (Berl. Ber. **14,** 1018.). — P. Richter und W. Triebel, App. zur Erzeugung von Leuchtgas durch Verdunstung flüssiger Kohlenwasserstoffe (Berl. Ber. **14,** 554.). — C. C. und W. T. Walker, Apparat und Verfahren zur Reinigung von Kohlengas (Berl. Ber. **14,** 1018.). — F. G. Kromschröder, App. zum Reinigen und Carburiren von Leuchtgas (Berl. Ber. **14,** 384.). — R. Vette, Petroleumprüfer (C.Bl. **12,** 812.). — Abeljanz, Petroleumprüfungsapparat (Berl. Ber. **14,** 284.). — C. Engler und R. Haas, App. z. Prüf. d. Petroleums auf seine Feuergefährlichkeit (Berl. Ber. **14,** 287.). — A. Pongowsky, App. und Verfahren zur Gewinnung der beim Auslaugen in den verschiedenen Substanzen zurückbleibenden Petroleumessenz (Berl. Ber. **14,** 857.). — A. Kukla, Apparat zur Bestimmung der CO^2 in Saturationsgasen (Dingl. pol. J. **240,** 374.). — L. v. Pebal, App. zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff (C.Bl. **12,** 582; Z. anal. Ch. **20,** 405.). — C. Müller, Apparat zur Bestimmung des Phosphors in Hochofenschlacken (Dingl. pol. J. **240,** 384.). — E. Lyttkens, App. zur Prüfung auf Arsen (C.Bl. **12,** 259.). — W. Hempel, App. zur Bestimmung des Nitroglycerins im Dynamit (Z. anal. Ch. **20,** 82.). — G. Barham, Lactometer (Berl. Ber. **14,** 386.). — A. Adam, App. zur Milchprüfung (C.Bl. **12,** 262.). — Leune und Harburg, Margarimeter (Dingl. pol. J. **240,** 383.). — F. Salomon, Alkoholacetometer [Best. des Alkohols im Essig] (Berl.

Ber. 14, 376.). — C. Bögel, App. zur Bestimmung des Zuckers im Rohzucker (Dingl. pol. J. 240, 382.). — Th. Blumenthal, App. zur Darstellung von Dextrin (Dingl. pol. J. 239, 233.). — E. St. Dauzivillé, App. zur Umwandlung von Holzmasse in Glykose und Alkohol (Berl. Ber. 14, 385.). — Zincholle, Zymometer (Bull. soc. chim. 35, 56.). — H. Sellnik, Aleuroskop (Dingl. pol. J. 240, 379.). — De Thierry, Ureometer (Harnstoffbestimmung) (Compt. rend. 93, 520.). — R. Combert, App. zur Reinigung von Oelen und Fetten (Berl. Ber. 14, 384.). — K. und Th. Möller, App. und Verfahren zur Reinigung von Kesselspeisewasser etc. (Berl. Ber. 14, 857.). — L. Chateau, Desinfectionsapparat bei der Ammoniakfabrikation aus Latrinenflüssigkeiten (Bull. soc. chim. 36, 195.). — A. Chapmann, App. zur Gewinnung von Soda aus Abfallflüssigkeiten (Berl. Ber. 14, 697.). — R. S. und F. S. Newall, App. zur Ausführung chemischer Zersetzungen (Berl. Ber. 14, 1017.). — A. und L. Brin, Verfahren und App. zur Gewinnung von O aus der atm. Luft (Berl. Ber. 14, 2316.). — C. Arnold, App. zur Erzeugung von Ozon (Berl. Ber. 14, 2320.). — H. Kropf, Neurungen an Ammoniak-Eismaschinen (Berl. Ber. 14, 1226.). — F. Littmann Klareismaschine für chemische Zwecke (Berl. Ber. 14, 555.). — Drög, Heber für galvanische Elemente (Pogg. Beibl. 5, 883.). — G. Langbein, Spritzflasche für Brom (C.Bl. 12, 590.). — M. v. Klimovicz, neuer Tropfenmesser (Pharm. Z. Russl. 20, 161.). — C. Mann, einfache Saugpipette (Pharm. Z. Russl. 20, 3.). — J. Habermann, zwei Gashähne (Z. anal. Ch. 20, 264.). — G. M. Hopkins, Quetschhahn, Reagircylindergestell und Bunsenbrenner aus Draht gebogen oder geflochten (Dingl. pol. J. 240, 377.). — E. Seelig, Verbesserungen an Trockenapparaten (Berl. Ber. 14, 1814.). — G. Lagermark, automatisches Wasserbad (C.Bl. 12, 17.). — H. Flech, einfaches Luftbad (Berl. Ber. 14, 2308.). — C. Weigelt, Asbestpappe als Ersatz des Sandbades (C.Bl. 12, 81.). — P. Casamajor und C. H. Senff, Neuerungen an Filtrirapparaten (Berl. Ber. 14, 2081.). — K. Trobach, Filtrirvorrichtung (Berl. Ber. 14, 2320.). — F. R. Mallet, konische Papierfilter (Berl. Ber. 14, 858.). — E. Reichardt, Luft- oder Pilzfilter (C.Bl. 12, 81; 292.). — M. Andrejeff, Vorrichtung z. Auswaschen von Niederschlägen (C.Bl. 12, 815.). — C. Weigelt, modificirter Zulkowsky-Wolfbauer'scher Aetherextractionsapparat (C.Bl. 12, 262.). — E. Thorn, analytischer Extractionsapparat (C.Bl. 12, 588; Berl. Ber. 14, 2080.). — F. Clausnitzer

und Wollny, App. zum Extrahiren von Glycerin bei der Best. dess. im Biere (Z. anal. Ch. **20,** 80.). — C. Scheibler, App. zum Auslaugen von Zucker aus Rüben u. dgl. (Dingl. pol. J. **240,** 381.). — N. Melnikoff, App. zur Gewinnung ätherischer Oele (Dingl. pol. J. **239,** 233.). — M. Honigmann, Destillations- und Absorptionsapparat (Berl. Ber. **14,** 700.). — W. Hempel, App. zur fractionirten Destillation (Z. anal. Ch. **20,** 502.). — B. Porro, continuirlicher Destillationsapparat (Gazz. ch. it. **11,** 282.). F. D. Brown, Apparat zur fractionirten Destillation (Ch. Soc. J. 1881, 517.). — Maumené, Apparat für fractionirte Destillation; App. zur Alkoholbestimmung in Weingeist (Compt. rend. **93,** 468.). — H. Glover, Apparat zur Destillation und Concentration von H^2SO^4 (Dingl. pol. J. **239,** 46.). — L. Weber, einfacher Quecksilberdestillationsapparat (Z. anal. Ch. **20,** 407.). — Wright, App. zur Destillation von Quecksilber im Vacuum (Sill. amer. J. [3] **22,** 479.). — H. Despecher, App. zur Destillation wasserstoffhaltiger Stoffe (Berl. Ber. **14,** 290.). — G. M. Davey, Destillation von Kohlentheer (Berl. Ber. **14,** 857.). — R. Pictet, App. zur Destillation und Rectification der Alkohole bei niederer Temperatur (Arch. sc. ph. nat. [3] **5,** 545.). — Société anonyme des produits chimiques du Sud-Ouest, Neuerungen an App. für die Destillation ammoniakalischer Flüssigkeiten (Berl. Ber. **14,** 1127.). — Wegelin und Hübner, Neuerung am Vacuumapparat (Berl. Ber. **14,** 700.). — Glinski, vereinfachter Dephlegmator (C.Bl. **12,** 579.). — A. Bělohoubek, vereinfachter Glinsky'scher Platindrathnetzaufsatz zur fractionirten Destillation (Z. anal. Ch. **20,** 517.). — T. B. Lightfoot, Kühlapparat (Berl. Ber. **14,** 1300.). — V. Nicolardot, Wasserstoffzündmaschine (Dingl. pol. J. **239,** 299.). — H. Schröter, desgl. (Dingl. pol. J. **239,** 299; 300.). — J. Bischoff, desgl. (Dingl. pol. J. **239,** 300.). — W. Schröder, Sicherheitslauge (Dingl. pol. J. **240,** 51.). — J. D. Shakespear, Sicherheitslauge (Dingl. pol. J. **240,** 50.). — F. Wrubel, Rosenkranz'sche Sicherheitslauge mit Lärmapparat (C.Bl. **12,** 579.). — A. Terquem, neuer Gasbrenner und Lampe für monochromatisches Licht (C.Bl. **12,** 108; Dingl. pol. J. **240,** 377.). — Forquignon und A. Leclerc, Ofen zur Erzeugung hoher Temperaturen (Ann. chim. phys. [5] **23,** 548.). — J. Schober, mehrflammiger Brenner mit gleichzeitiger Gas- und Luftregulirung (Dingl. pol. J. **240,** 378; Z. anal. Ch. **20,** 236.). — R. Muencke, diverse Laboratoriumsapparate (Gaslampen) (Dingl. pol. J. **241,** 186; 380.). — A. Terquem, Neue Form der Platten für die

Luftpumpen (Pogg. Beibl. 5, 90.). — R. Otto, einfaches Rückschlagventil für Wasserluftpumpen (Pogg. Beibl. 5, 90.). — Rood, modificirte Sprengel'sche Pumpe (Sill. amer. J. [3] 22, 90.). — E. Bessel-Hagen, neue Form der Töpler'schen Quecksilberluftpumpe (Pogg. Ann. [2] 12, 425.). — A. Schuller, automatische Quecksilberluftpumpe (Pogg. Ann. [2] 13, 528.). — Th. C. Stevens, Löthrohrgebläse (Dingl. pol. J. 240, 377.). — W. Thörner, kleines Dampfstrahlgebläse für chemische Laboratorien (C.Bl. 12, 814.). — O. H. Krause, Neuerungen an Centrifugen (Berl. Ber. 14, 386.). — Paul Bunge, C. Westphal, G. Schmager Verbesserungen an Wagen (Z. anal. Ch. 20, 94.). — Rüprecht, Analysen und Experimentirwage für Vorlesungszwecke (Dingl. pol. J. 238, 47.). C. F. Cross, Federwage (Pogg. Beibl. 5, 761.). — L. Löwenherz, Anwendung der Torsion von Dräthen, zur Bestimmung kleiner Gewichtsgrössen (Pogg. Beibl. 5, 761.). — G. S. de Capanema, App. zur Manipulation mit H^2S (Z. anal. Ch. 20, 519.). — C. Weigelt, constanter H-, resp. CO^2-Entwicklungsapparat (Berl. Ber. 14, 282.). — P. Hart, kleiner Schwefelwasserstoffapparat für quantitative Analyse (C.Bl. 12, 411.). — C. Weigelt, ein Wasserstoff- resp. Kohlensäureentwicklungapparat für constanten Strom (C.Bl. 12, 261.). — G. Lunge, Apparate zur Gasanalyse (Berl. Ber. 14, 2192.). — J. Riban, neues Eudiometer (Bull. soc. chim. 35, 482; Ann. chim. phys. [5] 23, 124.). — Wanklyn und Cooper, einige neue Apparate zur Gasanalyse (Phil. Mag. [5] 11, 534.). — R. Schmitt, Apparat zum Auffangen und Messen von Gasen, spez. von Stickstoff bei dessen direkter Bestimmung (J. pr. Ch. [2] 24, 444.). — E. Tomson, App. zur Untersuchung von Rauchgasen (Dingl. pol. J. 240, 374.). — H. v. Jüptner, App. zur Analyse von Hohofen- und andern Gasen (C.Bl. 12, 581.). — J. C. Tresh, App. zum Auffangen der in Wasser gelösten Gase (Ch. Soc. J. 1881, 399.). — J. Bonny, Gasmesser für chem. Analysen (Dingl. pol. J. 240, 373; Berl. Ber. 14, 387.). — D. Monnier, automatisches Methanometer [Grubengasmesser] (Arch. sc. ph. nat. [3] 5, 331.). — E. H. Liveing und Maurice (App. zur Entdeckung und Bestimmung von CH^4 in Minenluft (Z. anal. Ch. 20, 262.). — G. Körner, App. zur Verzehrung schlagender Wetter (C.Bl. 12, 577.). — G. Körner, Viscometer (Arch. Pharm. [3] 19, 76.). — W. H. Gregg, Neues Pyknometer (Berl. Ber. 14, 2423.). — J. C. Primavesi, Glasaräometer und Saccharometer für heisse Flüssigkeiten (Berl. Ber. 14, 386.). — A. Meyer, Vorrichtung zu aräo-

metrischen Ablesungen (Z. anal. Ch. 20, 376.). — M. Th. Edelmann, App. zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von Gasen (Pogg. Beibl. 5, 483; Dingl. pol. J. 240, 375.). — A. Paalzow, neues Volumenometer (Pogg. Ann. [2] 13, 232; 14, 176.). — L. Valente, Verbesserung an V. Meyer's Dampfdichtebestimmungsapparat (Gazz. ch. it. 11, 193.). — E. Obach, electrischer Druckregulator (Z. anal. Ch. 20, 105.). — L. Perrier, Dampfmanometer zum Analysiren von Flüssigkeiten und zum Prüfen der Druckkraft (Berl. Ber. 14, 1736.). — d'Arsonval, Thermoregulator für hohe Temperaturen (Compt. rend. 92, 76.). — J. Bendix und G. Lohse, Thermoregulator (Berl. Ber. 14, 2608.). — W. Thörner, App. zur Bestimmung der Dampfspannung leichtflüchtiger Substanzen (C.Bl. 12, 813.). — Br. Pawlewsky, einfache Methode der Siedepunktsbestimmung (Berl. Ber. 14, 88.). — A. Weinhold, Demonstrationsthermometer (Pogg. Beibl. 5, 775.). — Bodenheimer, Thermometer mit prismatischer Glashülle (Berl. Ber. 14, 1299.). — H. Kolbe, Quecksilberthermometer mit electrischer Alarmvorrichtung und verstellbarem Contact (Berl. Ber. 14, 1299.). — L. W. Andrews, Luftthermometer für chemische Zwecke (Berl. Ber. 14, 2116.). — W. Thomson, Dampfdruckthermometer mit H^2O, Hg und SO^2; Kryophor mit SO^2; SO^2-Dampfdruckthermometer und SO^2-Dampfdruckdifferentialthermometer; Thermoskop gegründet auf die Andeutung der Vicosität des Wassers mit der Temperatur; thermomagnetisches Thermoskop; Gasthermometer mit constantem Druck (Pogg. Beibl. 5, 346.). — M. v. Klimovicz, transportables Barometer (Pharm. Z. Russl. 20, 533; 761; 816.). — C. Decharme, absolutes Barometer (Compt. rend. 92, 1191.). — P. Reinbot, Naphtabarometer (C.Bl. 12, 262.). — F. Tschaplowitz, neues Hygrometer (C.Bl. 12, 590; Berl. Ber. 14, 1726.). — A. Voller, neues Absorptionshygrometer (Pogg. Beibl. 5, 113.). — A. Matern, Absorptions- und Condensationshygrometer (Z. anal. Ch. 20, 263.). — P. Reinbot, Haarhygrometer mit Feder (C.Bl. 12, 263.). — A. Voller, App. zur Bestimmung der Luftfeuchtigkeit (Dingl. pol. J. 240, 447.). — J. W. Mallet, App. zur Bestimmung der spez. Wärme fester und flüssiger Körper mit kleinen Mengen Substanz (Amer. Ch. J. 2, 361; Berl. Ber. 14, 1014.). — H. Dufour, chemisches Actinometer (Pogg. Beibl. 5, 522.). — D. Napoli, neues Photometer (Pogg. Beibl. 5, 131.). — D. Coglievina, Centigradphotometer (Compt. rend. 92, 445; Wien. Anz. 1881, 59.). — C. H. Wolff, Universalspectralapparat (Z. anal. Ch. 20, 99.). — E. Lommel,

Polarisationsapparat aus Magnesiumplatincyanür (Pogg. Ann. [2] **13**, 347.). — P. Glan, Polarisator (Pogg. Beibl. **5**, 51.). — Schmidt und Haensch, Keilcompensation an Polarisationsinstrumenten (C.Bl. **12**, 811; Berl. Ber. **14**, 1129.). — M. Schmitz, Schmidt-Hänsch's Halbschattenpolarisationsinstrument mit Quarzkeilcompensation für Lampenlicht (C.Bl. **12**, 66.). — L. Maiche, galvanisches Element (C.Bl. **12**, 264.). — M. und P. Azapis, Neuerungen an galvanischen Elementen (Berl. Ber. **14**, 1299.). — R. C. Anderson, galvanische Batterie (Berl. Ber. **14**, 1226; 1427.). — E. und F. Fein, Tauchbatterie für technische Zwecke (C.Bl. **12**, 263.). — Reiniger, Winkelzellenbatterie (Dingl. pol. J. **241**, 272.). — J. Repieff, neues Galvanometer (C.Bl. **12**, 17.). — M. Rosenfeld, Vorlesungsversuche: Demonstr. d. Gewichtsveränderäng der Körper bei chemischen Prozessen. Verbrennung von NH^3 in O. Synthese des H^2O's (Berl. Ber. **14**, 2102.). — A. Weinhold, Eisversuche (Pogg. Beibl. **5**, 858.). — Helbig, Vorlesungsversuch über Einwirkung von Ozon auf H^2S und NH^3 (C.Bl. **12**, 519.). — D. Tommasi, App. zur Demonstr. der Dissociation der NH^3-Salze (Berl. Berl. **14**, 353; Compt. rend. **92**, 299.).

KRYSTALLMESSUNGEN.

Acetamid; C. Bodewig (Groth's Z. **5**, 555.).

Ameisen-essigsaures Natrium; A. Fitz und F. Sansoni (Groth's Z. **6**, 75.).

Amidoisobuttersäure; K. Haushofer (Groth's Z. **6**, 140.).

Amylidenanilin; Ditscheiner Groth's Z. **5**, 647.).

Amyloxanthranol; C. Liebermann (Berl. Ber. **14**, 455.).

Angelicasäure; W. Schimper (Groth's Z. **5**, 296.).

Anilinnitrat; O. Lehmann (Groth's Z. **6**, 64.).

Anthracen; O. Lehmann (Groth's Z. **6**, 56.).

Atrolactinsäure; H. Kast (Berl. Ber. **14**, 519.).

Atropinchloroplatinat; O. Lüdecke (Berl. Ber. **14**, 155.).

Rothes Azoderivat aus p-Toluidin; Armachevsky (Ann. Ch. **207**, 105.).

p-Azophenol; Ditscheiner (Groth's Z. **5**, 647.).

m-Azotoluol; Armachevsky (Ann. Ch. **207**, 115.).

Barytsilicat ($BaSiO^3 + 7aq$); Mallard (Compt. rend. **92**, 932.).

Benzarsinsaures Kalium (übersaures); Wulff (Ann. Ch. **208**, 7.).

Benzoyl-m-isocymophenol; Knop (Ann. Ch. **210**, 42.).

Benzoylmethylanilin; Schimper (Groth's Z. 5, 309.).
Berberonsäure; Ditscheiner (Groth's Z. 5, 647.).
Bernsteinsäureanhydrid; C. Bodewig (Groth's Z. 5, 557.)..
Berylliumammoniumoxalat; Shadwell (Groth's Z. 5, 314.).
Borneol; C. Bodewig (Groth's Z. 5 571.).
Bromacrylsäure und K-salz; K. Haushofer (Groth's Z. 6, 128; 129.).
Bromalid; C. Bodewig (Groth's Z. 5, 574.).
Bromdichroïnsäure; Ditscheiner Groth's Z. 5, 645.).
Bromdichromazin; Ditscheiner (Groth's Z. 5, 644.).
Bromhydrotiglinsäure; W. Schimper (Groth's Z. 5, 296.).
n-Buttersaures Calcium — Barium; A. Fitz und F. Sansoni (Groth's Z. 6, 74.).
Buttersaures Calcium — propionsaures Bleidoppelsalz; A. Fitz und F. Sansoni (Groth's Z. 6, 78.).

Campherkohlensäure; v. Zepharovich (Wien. Monatsh. 2, 238; 250.).
Campherkohlensäure u. -Chlorid; V. v. Zepharovich (Groth's Z. 6, 89.).
Chalcomenit (Kupferselenit) Des Cloiseaux und Damour (Compt. rend, 92, 837.).
Chinindiäthyljodid; von Lang Wien. Monatsh. 2, 611.).
Chininsäurechlorhydrat; v. Lang (Wien. Monatsh. 2, 597.).
o-Chinolinbenzcarbonsäurechlorhydrat (basisches); v. Lang (Wien. Monatsh. 2, 532.).
Chinolinsaures Kalium (saures); v. Lang (Wien. Monatsh. 2, 150.).
Chlorpyridinchloroplatinat; La Valle (Berl. Ber. 14, 1156.).
Chloroxaläthylinchloroplatinate; Bodewig (Berl. Ber. 14, 739.).
Chloroxaläthylinplatinchlorid;
Chloroxaläthylintribromid; C. Bodewig (Groth's Z. 5, 565.).
Chrombromid; Wyrouboff (Compt. rend. 92, 727.).
Chrysoïdinchlorhydrat; O. Lehmann (Groth's Z. 6, 48.).
Cinchonin; O. Lehmann (Groth's 6, 56.).
Cinchoninchlorid; C. Bodewig (Groth's Z. 5, 570.).
Citraconsaures Calcium (saures); C. Bodewig (Groth's Z. 5, 561.).
Citronensäure; Cloëz (Bull. soc. chim. 36, 648.).
Coniinbromhydrat, -Jodhydrat u. -Tartrat; V. v. Zepharovich (Groth's Z. 6, 81, 85.).
Coniinsalze (Bromhydrat, Jodhydrat, saures Tartrat, neutrales Oxalat); v. Zepharovich (Berl. Ber. 14, 1767.).
Cumarinderivate; Fletscher (Ch. Soc. J. 1881, 446.).
Cyansäureborneoläther; Wohlgemuth (Compt. rend. 92, 1512.).

Daturinchloroplatinat; O. Lüdecke (Berl. Ber. 14, 155.).

AUTORENREGISTER.

SACHREGISTER.

BERICHTIGUNGEN.

J. 1877. Seite 341, Zeile 8 von oben lies: »flüssig bei -20°«, statt flüssig bei 20°.

J. 1877. Seite 628, im Autorenregister lies: Schwebel, P. — — — — »p-Tolylglycocoll 248«, statt p-Tolylphenylglycocoll.

J. 1879. Seite 109, Zeile 7 von unten lies: »Aethyläther«, statt Aethylalkohol.

J. 1880. Seite 78, Zeile 11 von oben lies: »Sulfiden« statt Sulfiten.

J. 1880. Seite 257, Zeile 6 von oben lies: »brennbar« statt trennbar.

J. 1880. Seite 265, Zeile 5 von oben lies: »Phenol-α-oxypropionsäure« statt Phenol-α-monchlorpropionsäure.

J. 1880. Seite 294, Zeile 13 von unten lies: »*Dinitrosoresorcin*« statt *Dinitroresorcin.*

J. 1880. Seite 370, Zeile 3 von oben lies: »$(C^6H^3\overset{5}{N}O^2\overset{2}{O}H\overset{1}{C}OO)^2Ba + 4H^2O$« statt: $(C^6H^3\overset{3}{N}O^2\overset{2}{O}H\overset{1}{C}OO)^2Ba + 4H^2O$.

J. 1880. Seite 370, Zeile 1 von unten lies: »+ 2 aq«, statt + aq.

J. 1880. Seite 375, Zeile 2 von unten lies: »Letztere«, statt Erstere.

J. 1880. Seite 376, Zeile 1 von oben lies: »erstere«, statt letztere.

J. 1880. Seite 471, Zeile 10 von oben lies: »$C^{21}H^{19}NO$« statt $C^{22}H^{15}NO$.

J. 1880. Im Autorenregister fehlt: Jacobsen, O.; Nachweis von N neben S in org. Subst. 360.

J. 1880. Im Sachregister fehlt: Stickstoff, Nachw. dess. neben S in organ. Subst. 360.

J. 1880. Im Autorenregister lies: v. Gerichten, E.; Constit. des »Phtalylchlorids 362«; statt Phtalylchlorid. —

J. 1880. Im Autorenregister feht: Schmidt, E.; Identität von Atropin und Daturin 315.

J. 1881. Seite 30, Zeile 9 von oben lies: »durch schwammiges Eisen etc.« statt schwammiges Eisen etc.

J. 1881. Seite 62, Zeile 8 von unten lies: »Gallium-« statt Kalium.

J. 1881. Seite 90, Zeile 15 von oben lies: »*Weldonschlammes* [4])« statt *Weldonschlammes*.

J. 1881. Seite 198, Zeile 9 von unten lies: »Acetoester« statt Acetessigester.

J. 1881. Seite 202, Zeile 6 von unten lies: $\begin{array}{l} CH^3-C=CH \diagdown \\ \quad | \qquad\qquad\quad CH \\ \; HN-CH \diagup\!\!\!= \end{array}$ statt $\begin{array}{l} CH^3-C=CH \diagdown\!\!\!= \\ \quad | \quad\;\; | \qquad\quad CH. \\ \; HN \;\; CH \diagup \end{array}$

J. 1881. Seite 240, Zeile 11 von unten lies: $CO\begin{array}{l}\diagup NH-CO \diagdown \\ \diagdown NH-CO \diagup\end{array}CH-NHBr$ statt $\begin{array}{l}\diagup NH-CO \diagdown \\ \diagdown NH-CO \diagup\end{array}CHNHBr$.

J. 1881. Seite 240, Zeile 12 von unten lies: »*Uramil*« statt Urmanil.

J. 1881. Seite 244, Zeile 4 von unten fehlt: Dingl. pol. J. **241**, 310.

J. 1881. Seite 256, Zeile 15 und 16 von oben lies: »Tetroldianil« statt Tetroldiamin.

J. 1881. Seite 270, Zeile 15 und 16 von oben lies: »o-Brom-p-nitrophenetol« statt — — — phenol.

J. 1881. Seite 295, Zeile 16 von unten ist hinter $ClSO^3H$ einzuschalten: »mit Wasser«.

J. 1881. Seite 334, Zeile 9 von oben lies: $C^6H^3{-}CO{\diagup}^{SO^2NH}_{\diagdown CONH^2}$ statt $C^6H^3{-}CO{\diagup}^{SO^2NH}_{\diagdown COONH^2}$.

J. 1881. Seite 343, Zeile 19 von unten lies: $C^{17}H^{18}O^3$ statt $C^{17}H^{16}O^3$.

J. 1881. Seite 401, Zeile 5 von oben lies: »*Tetramethyldiamidodiphenylmethan*« statt: — — — — dimethylmethan.

J. 1881. Seite 419, Zeile 13 von unten lies: A. Bernthsen's [2]) statt A. Bernthsen's.

J. 1881. Seite 425, Zeile 2 von oben lies: »Farbstoffe. Mit etc.« statt Farbstoffe. — Mit etc.

J. 1881. Seite 425, Zeile 3 von oben. Referat über die Abhandlung von P. Lauterbach beginnt mit: Aus dem Naphtolgelb 5 des Handels etc. etc.

J. 1881. Seite 443, Zeile 15 von unten lies: $C^6H^4{<}^{CH(OH)}_{CH^2}{>}C^6H^4$ statt $C^6H^4{<}^{CH(OH)}_{\;\;|\;\;CH^2}{>}C^6H^4$.

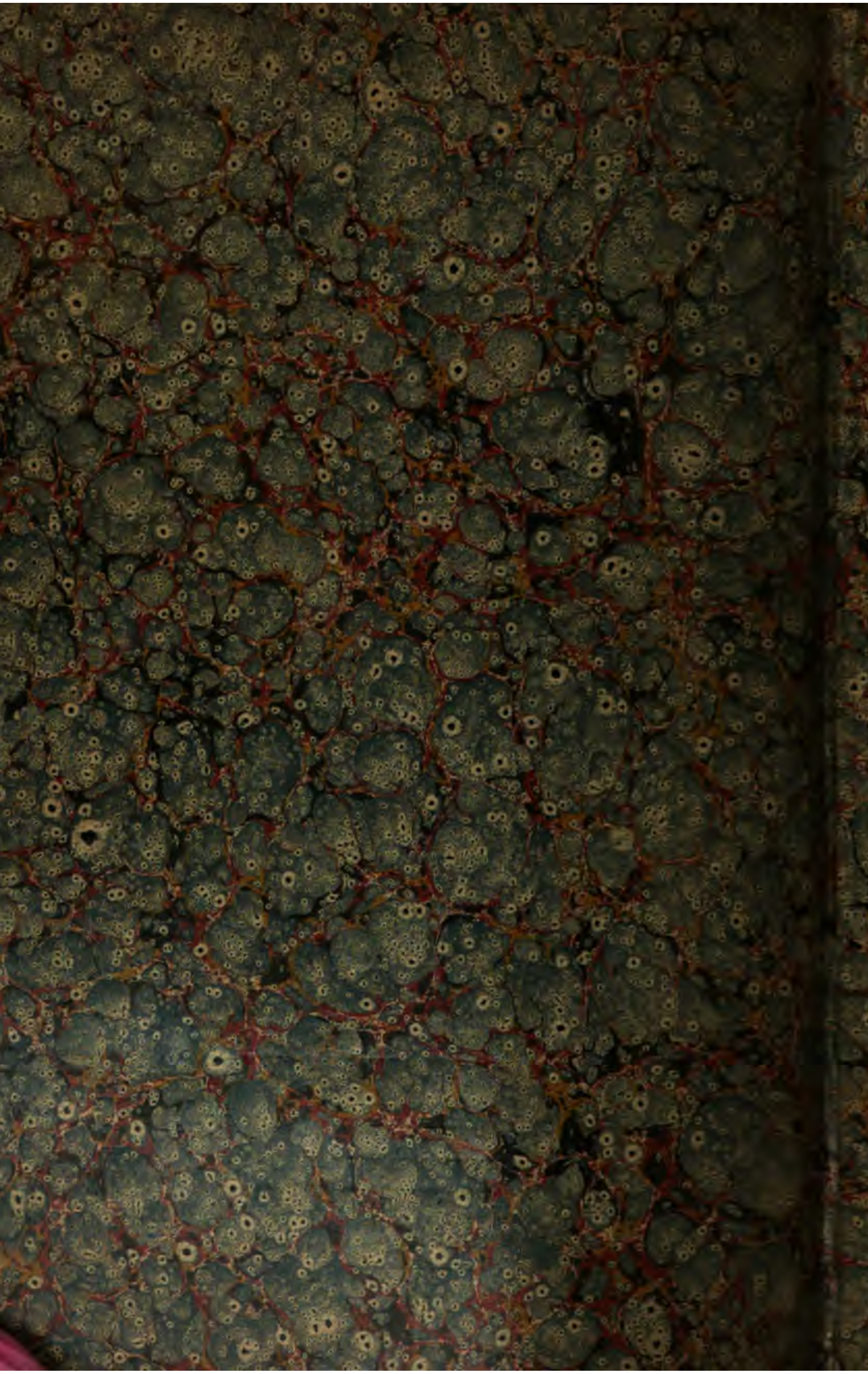
J. 1881. Seite 449, Zeile 7 von unten lies: »$C^9H^6O^5$« statt $C^6H^6O^5$.

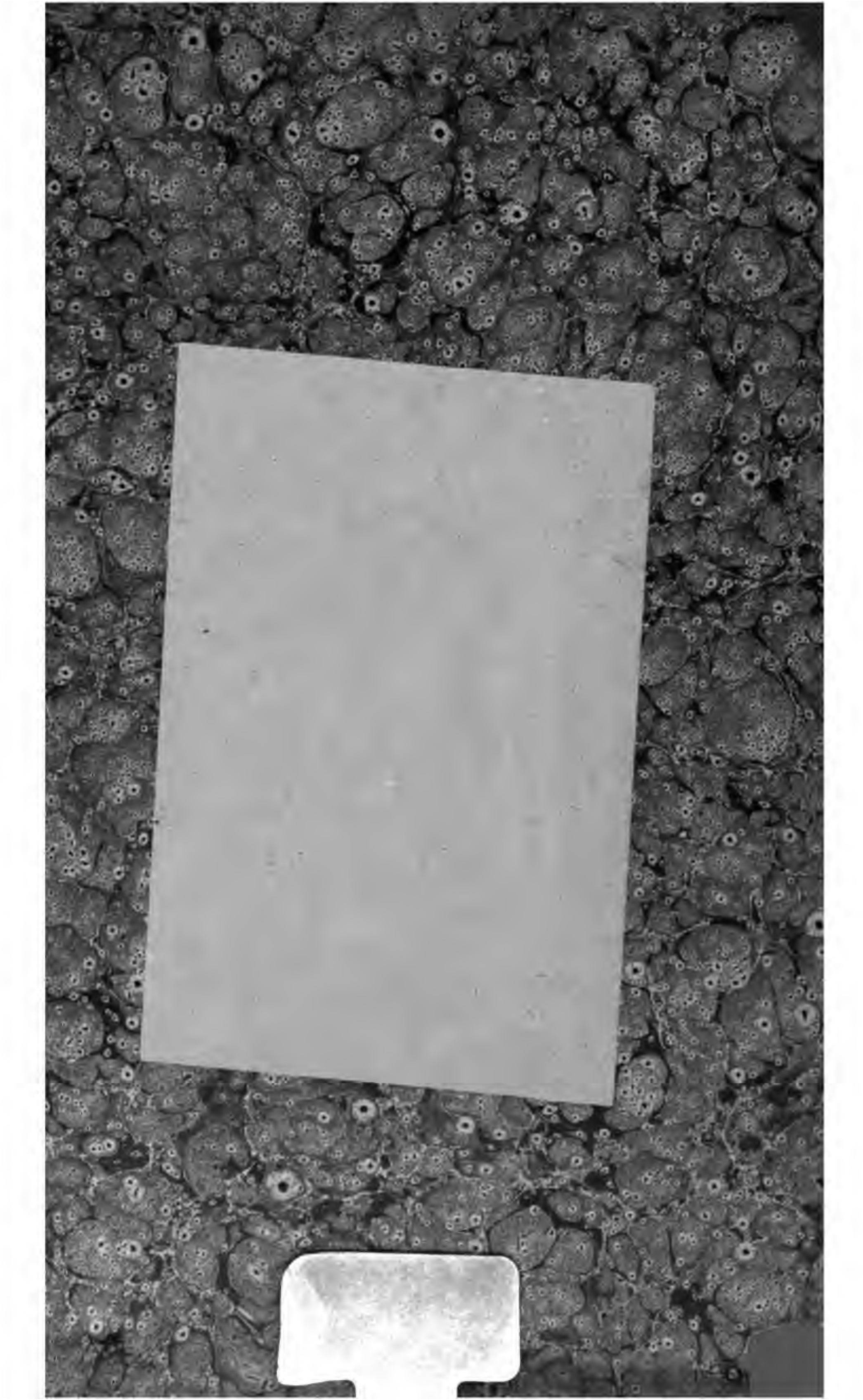
J. 1881. Seite 455, Zeile 5 von oben lies: »mit HNO^3 keine oder sehr wenig Schleimsäure geben« statt mit HNO^3 Schleimsäure geben.

J. 1881. Seite 460, Zeile 1 von oben ist hinter Acetanhydrid einzuschalten: »auf Cellulose«.

J. 1881. Seite 477, Zeile 2 von oben lies: »Cinchamidin« statt Chinamidin.

J. 1881. Seite 478, Zeile 15 von unten lies: »anreichern« statt anreihen.






3 2044